

РУБИН ГУЛАБОСКИ



АГРОХЕМИЈА И ИСХРАНА НА РАСТЕНИЈАТА

Штип, 2013 година

Автор:

Проф. д-р Рубин Гулабоски

АГРОХЕМИЈА И ИСХРАНА НА РАСТЕНИЈАТА

Рецензенти:

Проф. д-р Илија Каров

Проф. д-р Валентина Пеливаноска

Издавач:

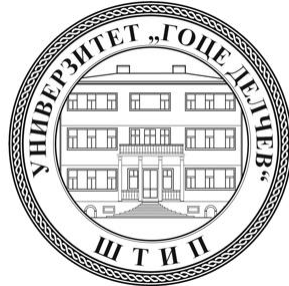
Универзитет „Гоце Делчев“-Штип

CIP - Каталогизација во публикација
Национална и универзитетска библиотека "Св. Климент Охридски", Скопје
631.41-181.1(075.8)
ГУЛАБОСКИ, Рубин
Агрохемија и исхрана на растенијата [Електронски извор] / Рубин
Гулабоски. - Штип : Универзитет "Гоце Делчев", 2013

Начин на пристап (URL): <http://www.ugd.edu.mk>. - Наслов преземен од
екранот. - Опис на изворот на ден 15.02.2013
ISBN 978-608-4708-04-9
а) Агрохемија - Исхрана на растенија - Високошколски учебници
COBISS.MK-ID 93314570

Универзитет „Гоце Делчев“-Штип

Земјоделски факултет



проф. д-р Рубин Гулабоски

АГРОХЕМИЈА И ИСХРАНА НА РАСТЕНИЈАТА

Штип, 2013 година

Предговор

Интензивниот развој на индустријата за производство на храна денес е во директна корелација со потребите од населението за здрави и квалитетни животни намирници. Од друга страна, бројот на населението во светски рамки интензивно се зголемува, а тоа доведува до зголемување на потребите од производство на квалитетни земјоделски култури што ќе бидат употребени во исхраната. Поради сè поголемото производство на земјоделски култури, доаѓа до интензивно исцрпување на хранливите материи од почвите. Овој феномен придонесува за промена во физиолошките особини на растенијата што се одгледуваат на почвите осиромашени со хранливи материи. Со цел да се постигне рамнотежа помеѓу присутните и неопходните хранливи материи во почвите, потребно е константно ѓубрење (прихранување) на земјоделските површини со природни или вештачки ѓубрива. Ѓубривата се производи што го подобруваат нивото на достапни хранливи материи во растенијата. Бидејќи почвата и растенијата се два антагонистички системи, количините на внесените ѓубрива треба да ги задоволат потребите од дадени хранливи материи и на почвите и на растенијата.

Во оваа книга, даден е краток преглед на својствата на почвите и на својствата и типовите на вештачки ѓубрива што се употребуваат во земјоделството. Притоа, дадени се податоци за хранливите материи во вештачките ѓубрива, за својствата на овие материи, начинот на нивно земање од страна на растенијата, и за проблемите што настануваат кај растенијата поради недостаток од дадени хранливи материи. Покрај тоа, дадени се детални податоци за механизмите на хемиските и физичките процеси на хранливите материи во почвите и растенијата. Дадени се и конкретни примери за производство на дадени вештачки ѓубрива, а детално се претставени и процесите на гранулација, транспорт и апликација на вештачките ѓубрива. Посебно внимание е посветено на методите за анализа на главните хранливи материи присутни во ѓубривата (азот, фосфор, калиум), а опишани се и аналитички техники што денес најчесто се употребуваат во хемиската анализа на ѓубривата. Бидејќи употребата на ѓубривата е тесно поврзана со животната средина, претставени се сите потенцијални еколошки проблеми што можат да настанат од неправилна апликација на ѓубривата. На крај се дадени перспективите од употребата на ѓубривата за во иднина, како и детален преглед на литературата од која се користени податоци во оваа книга.

Оваа книга е претежно наменета како учебник по предметот Агрохемија и исхрана на растенијата за студентите од прв и втор циклус на студии од областа на земјоделските науки, но истата може да им користи во одредени курсеви и на студентите од областа на заштитата на животната средина.

Авторот на оваа книга сака да упати искрена благодарност до сите што на кој било начин помогнаа во реализацијата на оваа книга. Посебна благодарност до рецензентите проф. д-р Илија Каров и проф. д-р Валентина Пеливаноска за помошта и корисните сугестии што ги дадоа во текот на пишувањето на учебникот. Благодарност и до Универзитетот Гоце Делчев - Штип што го овозможи финансирањето и издавањето на овој учебник. Посебна благодарност до проф. Љупчо Михајлов за корисните сугестии, и дискусиите при пишувањето на овој учебник, како и до дипл. инж. биохем. Кокошкарлова Павлинка за несебичната помош при пишувањето и коригирањето на овој учебник, како и до магистер Елизабета Каракашева за помошта и корисните сугестии при објаснувањето на методите за анализа на ѓубривата.

Од авторот

Содржина

ВОВЕД	1
Исхрана на растенијата и наука за почвите	2
Хранливи материи за растенијата	3
Функции на хранливите материи за растенијата	6
ПОЧВИ	10
Почвени класи	11
Типови на почви	13
Задржување на растителните хранливи материи во почвите	14
Капацитет на почвите за размена на анјони	19
pH на почвите, пуферски капацитет и кречење на почвите	21
Типови на вода во почвите и влијание на водата врз развојот на растенијата	25
Органска материја во почвите и конверзија на азотот во почвите	28
Достапност на хранливите материи од почвите за растенијата	33
Определување на содржината на достапни хранливи материи во почвите	37
Физиологија при исхраната на растенијата	38
Влијание на исхраната врз растот и развојот на растенијата	42
Биланс на хранливи материи	44
Алтернативни начини на исхрана на растенијата	44
ВЕШТАЧКИ ЃУБРИВА КАКО ИЗВОРИ НА ХРАНЛИВИ МАТЕРИИ	48
НРК вештачки ѓубрива	50
Варовнички ѓубрива	52
Течни ѓубрива	53
Азотни течни ѓубрива	54
Мултикомпонентни течни ѓубрива	59
НРК течни ѓубрива	66
Течни ѓубрива во форма на суспензии	67
Течни ѓубрива во форма на суспензии што содржат сулфур	70
СПЕЦИЈАЛНИ ЃУБРИВА	71
Фолијарни ѓубрива	72
Микрохранливи елементи	75
Споро и контролирано испуштање на хранливи материи од ѓубрива та	81
Типови на ѓубрива со споро контролирано испуштање на хранливи материи	83
Други органски хемикалии присутни во ѓубривата	90
Неоргански супстанции	91
Ѓубрива-гранули обвивени со обвивки	92
Процеси на нитрификација и инхибитори на ензимот уреаза	98
Типови на инхибитори на процесите на нитрификација и на ензимот уреаза	100
Еколошки аспекти од употребата на инхибиторите на ензимот уреаза	108
ОРГАНСКИ ЃУБРИВА	110
ГРАНУЛАЦИЈА НА ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	125
Апарати (машини за гранулација)	130
Стабилизатори за гранулираните ѓубрива	137
ВЕШТАЧКИ СТАБИЛИЗАТОРИ ЗА ПОЧВИТЕ	139
АНАЛИЗА НА ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	145

Определување на влага	147
Метода за определување на екстрахирани Р и К растворливи во вода	151
ОПРЕДЕЛУВАЊЕ НА АЗОТ ВО ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	152
ТЕХНИКИ ЗА ХЕМИСКА АНАЛИЗА НА ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	157
Атомска апсорпциона спектроскопија	158
Хроматографија	163
СКЛАДИРАЊЕ, ТРАНСПОРТ И АПЛИКАЦИЈА НА ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	184
ЕКОЛОШКИ АСПЕКТИ ОД УПОТРЕБАТА НА ВЕШТАЧКИТЕ ЃУБРИВА	190
Загадување на површинските води	193
Загадување на атмосферата	195
Влијание на азотните ѓубрива врз биодиверзитетот	198
Мерки за заштита	199
Еутрофикација	201
ЗАКЛУЧОК И ПЕРСПЕКТИВИ ЗА ВО ИДНИНА	203
ЛИТЕРАТУРА	204

1. ВОВЕД

Ѓубривата, во поширока смисла, претставуваат производи што го подобруваат нивото на достапни хранливи материи кај растенијата, или ги подобруваат физичките и хемиските својства на почвите. Овие ефекти, директно или индиректно, придонесуваат за поголеми приноси и поголем квалитет кај растенијата што се одгледуваат.

Според хемискиот состав, ѓубривата може да се поделат на следниве групи [1]:

- Неоргански минерални ѓубрива;
- Органски ѓубрива, што најчесто се отпадни (секундарни) производи од животните или растенијата (шталски отпадоци добиени од изметот на животните, или продукти на разградување од растенијата);
- Синтетички стабилизатори на почвата-тоа се продукти што се употребуваат за да ги подобрат физичко-хемиските својства на почвите, со што се зголемува капацитетот на почвата за вода и воздух.

Во поглед на *содржината на хранливите материи* се разликуваат следниве типови на ѓубрива:

- Ѓубрива што содржат само една хранлива (главна) компонента (елемент);
- Комплексни ѓубрива-содржат повеќе хранливи компоненти (елементи);
- Ѓубрива што содржат микроелементи, т.е. хемиски елементи што се неопходни во многу мали концентрации од 1 до 500 g/хектар.

Ѓубривата може да се поделат и *според агрегатната состојба на течни и цврсти ѓубрива*.

1.1. Краток историјат

Супстанции што се употребувале како материјал за исхрана на растенијата се употребувале дури и во антички времиња. Имено, од страна на населението било забележано дека растенијата доста добро растат и се развиваат на локации каде што имало секундарни отпадни сировини (измет) од луѓето или животните, во тињата покрај реките, како и на места каде што имало остатоци од изгорени дрва или од изумрени растенија. Старите Египјани добро знаеле за плодноста на почвата што се наоѓала во тињата околу Нил, додека во Европа пепелта од дрвата се користела како значајна компонента за исхраната на растенијата.

Околу 1800-тата година, проблемот со исхраната на растенијата влегува во критична фаза, кога од страна на Малтус било посочено дека квантитетот на храната се зголемува според аритметичка прогресија (2-4-6-8-10-12-14 итн.), додека пак бројот на

населението се зголемува според геометриска прогресија (2-4-8-16-32-64-128 итн.). Тоа значело дека морало да се зголеми производството на храна, односно да се најдат начини да се добијат поголеми приноси на земјоделските култури. Малку подоцна, Лиебиг утврдил дека на растенијата им се потребни азотот, фосфорот и калиумот како главни елементи за нивна исхрана. Во исто време, преку експерименти било утврдено дека растенијата го зголемуваат приносот и растат побрзо доколку користат азот. Така, Лиебиг ги поставил теоретските основи на минералните ѓубрива, па неговата доктрина довела до зголемување на барањето за производство на минерални ѓубрива. Во тоа време се формирале голем број на компании за производство на минерални синтетички ѓубрива. Суперфосфатот (тип на минерално ѓубриво), на пример, за првпат бил произведен во Англија во 1846 година. До вистински напредок во индустријата за производство на вештачки (синтетички) ѓубрива дошол кон почетокот на XIX век кога била откриена метода за синтеза на амонијак, како и негова апликација за индустриски цели.

Истражувањата, во тоа време, покажале дека на растенијата главно им се неопходни 10 елементи и тоа; јаглерод, водород, кислород, азот, фосфор, калиум, калциум, магнезиум, сулфур и железо. Покрај овие елементи, во мали количини за развојот на растенијата се неопходни и борот, манганот, цинкот, селенот, а кај некои растенија и натриумот, хлорот и кобалтот. Во главните индустриски земји како САД, Јапонија, Канада и Австралија, иако производството на храна постојано се зголемува, сепак производството на вештачки ѓубрива не го следи тој тренд. Причината за тоа е во штетните ефекти на ѓубривата врз животната околина (на пример, нитритите влегуваат во подземните води). Поради се помалата употреба на ѓубрива, почвите во овие земји стануваат се помалку плодни.

1.2. *Исхрана на растенијата и наука за почвите*

Науката за исхрана на растенијата е сместена помеѓу науката за почвите и физиологијата на растенијата. Науката за исхрана на растенијата ги проучува хранливите елементи што се неопходни за растењето на растенијата, функцијата на тие елементи и физиологијата на растенијата, ефектот на елементите врз развојот и растењето на растенијата, параметрите што придонесуваат за поголеми приноси, факторите што придонесуваат кон достапноста на елементите за растенијата, како и влијанието на токсичните елементи врз развојот на растенијата. Исхраната на

растенијата главно се разгледува од два аспекти: а) од аспект на агроекономија; и б) од аспект на екологија. Првиот аспект се однесува на зголемувањето на приносите на растенијата, додека вториот аспект се однесува на штетните ефекти на вештачките ѓубрива врз животната средина. Науката за исхраната на растенијата е тесно поврзана и со науката за почвите, а тој дел главно се изучува во предметот Педологија.

1.3. Хранливи материи за растенијата

1.3.1. Дефиниции и класификација

Под терминот есенцијални елементи за исхрана на растенијата, се подразбираат хемиски елементи што се неопходни за нормален развој на растенијата, а тоа се елементи што ги исполнуваат следниве критериуми:

- Недостатокот од овие есенцијални елементи ќе доведе до проблеми кај растението да го комплетира својот животен циклус;
- Болестите кај растенијата се специфични за секој есенцијален елемент;
- Есенцијалните елементи се директно инволвирани во исхраната на растенијата поради нивните хемиски или физички својства.

Според последната дефиниција, хранливи елементи за растенијата се: С, Н, О, N, P, K, S, Mg, Ca, Fe, Mn, Zn, Mo и B. Елементите Na, Si и Cl може исто така да влијаат врз растењето кај растенијата, и овие елементи имаат позитивно влијание врз исхраната кај одредени типови растенија. Кобалтот е потребен кај некои бактерии, па затоа и тој е потребен за исхраната на растенијата.

Она што треба да се знае и да се запомни е дека растенијата во исхраната не ги користат *хемиските елементи во атомарна состојба (како елементи), туку елементите како јони или како молекули*. Така на пример, јаглеродот (C) се користи во форма најчесто на CO_2 , а не како елементарен C; фосфорот (P) се користи во форма на дихидроген фосфатен јон H_2PO_4^- , азотот (N) се користи како нитратен јон NO_3^- или како амониум јон NH_4^+ , или како уреа ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}_2-\text{C}=\text{O}$) итн. Молекулите или јоните во кои е присутен даден хранлив елемент се наречени *носачи на хранливи материи*. Така на пример, носачи за K^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} се солите на овие соединенија (најчесто KH_2PO_4 за K, ZnCl_2 за Zn^{2+} , CaCl_2 за Ca^{2+} и сл.) (табела 1).

Хранливите материи за растенијата може да се класифицираат како макро и микрохранливи материи. Макрохранливите материи им се потребни на растенијата во поголеми количини, и такви се: H, O, C, N, P, K, S, Ca. Концентрацијата на овие

елементи во суви растенија се движи помеѓу 1 и 50 mg/kg, освен за C, H и O чии концентрации се доста поголеми.

Концентрациите, пак, на микрохранливите материи во суви растенија обично се движат во границите од 1-1000 микрограми/kg и тие се застапени во многу помала концентрација од макроелементите. За растенијата, од големо значење се есенцијалните елементи како N, P и K, па овие елементи мора континуирано да се аплицираат на почвите преку ѓубрење со вештачки ѓубрива. Ѓубрењето на почвите со микроелементи не е вообичаена пракса, и такво ѓубрење се практикува само во случаи на нивен недостаток во почвата. Според тоа, за да се добие принос од 7 тони/хектар на пченица на пример, потребно е да се нанесат 100 килограми K и само 100 грама бакар.

Од физиолошка гледна точка, хранливите материи за растенијата се делат во 4 главни групи. *Првата група* ја сочинуваат C, H, O, N и S, а тоа се сите главни елементи што се присутни во органските материи во растенијата. *Втората група* ја сочинуваат P, B, Si. Овие елементи се земаат од страна на растенијата во форма на оксидни комплекси. Овие оксиди не се редуцираат во растенијата, туку формираат естери со хидроксидните групи од јаглехидратите, при што се формираат фосфати, борати или силикатни естери. *Третата група* хранливи материи ја сочинуваат елементите што се земаат од почвата во форма на јони. Овие елементи се само делумно инкорпорирани во органската структура на растенијата: магнезиумот е застапен во молекулата хлорофил, манганот е застапен во структурата на електрон, донорскиот комплекс фотосистем II, додека Ca^{2+} јонот го има во биолошките мембрани, каде помага во трансферот на јоните кои што не можат да дифундираат. За K^{+} јонот постојат молекули што селективно го врзуваат овој катјон, па на тој начин помагаат во неговиот трансфер од почвата кон растенијата. *Четвртата група* на елементи ја сочинуваат тешките метали, Fe, Zn, Cu. Овие елементи растенијата ги примаат во форма на растворливи метални хелати, додека Mo се зема во форма на молибдат. Овие елементи се есенцијални за растенијата, бидејќи се застапени во структурите на голем број ензими. Железото е застапено во хем. простетичната група на феридоксинот, манганот (Mn) во ензимот аргиназа, и сл.

Табела 1. Физиолошка класификација на хранливите материи за растенијата, на носачите на хранливи материи (јонските форми во кои се застапени поединечните хранливи елементи) и на формите во кои хранливите елементи се земаат во растенијата [1]

Хранлив елемент	Форма во која е застапен хранливиот елемент	Начин на земање
Прва група		
C	CO_2, HCO_3^-	CO_2 преку лист HCO_3^- преку коренот
H	H_2O	H_2O преку лист H_2O и HCO_3^- преку коренот
O	CO_2, HCO_3^-, O_2	O_2 и CO_2 преку лист HCO_3^- и O_2 преку коренот
N	$NH_4^+, NH_3, NO_3^-, NO_x$	NH_4^+ и NO_3^- преку лист NH_3 и NO_x преку коренот
S	$SO_4^{2-}, SO_2, SO_3, H_2S$	SO_2, SO_3 и H_2S преку лист SO_4^{2-} преку коренот
Втора група		
P	$H_2PO_4^-, HPO_4^{2-}$	$H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} преку коренот
B	H_3BO_3 борати	H_3BO_3 и $B(OH)_4^-$ преку коренот
Si	силикати	$Si(OH)_4$ преку коренот
Трета група		
K	K^+, K соли	K^+ преку коренот
Mg	Mg^{2+}, Mg соли	Mg^{2+} преку коренот
Ca	Ca^{2+}, Ca соли	Ca^{2+} преку коренот
Mn	Mn^{2+}, Mn соли	Mn^{2+} преку коренот
Четврта група		
Fe, Cu, Zn, Mo	јонски форми на метални хелатни минерали што ги содржат овие елементи	преку коренот кога се во јонска форма или во форма на метални водорастворливи хелати, Мо се трансферира во форма на молибдат

Сите хранливи елементи растенијата ги земаат во форма на неоргански комплекси, најчесто во нивната оксидирана форма како метални јони. Во форма на метални јони, овие елементи се наоѓаат во ниска енергетска состојба (т.е. тие се

стабилни). Постои едно специфично својство на растенијата по што се разликуваат од животните и луѓето. Имено, животните, луѓето и микроорганизмите за да можат да се развиваат и да живеат земаат храна што е богата со енергија, што ќе ги задоволи енергетските потреби кај овие живи организми. За разлика од нив, растенијата ги задоволуваат своите енергетски потреби преку претворање на радијационата енергија во хемиска енергија.

Овој енергетски процес на претворање на енергијата кај растенијата се манифестира во редукција на носачите на хранливи елементи (сулфати, нитрати, CO_2). Според тоа, растенијата имаат специфична функција да ја претвораат неорганската материја во органска форма.

1.4 . Функции на хранливите материи за растенијата

Најголем дел од деловите на растенијата што се метаболитички активни, како што се младите листови и корените, се доста богати со вода (тие содржат од 80-90% вода), додека органската маса кај овие делови е 12-18%, а содржината на минералните елементи (т.е. содржината на неорганскиот дел) е од 2-6%. Како што е покажано во табела 2, во сувиот остаток на растенијата, елементите О и С се најзастапени, па потоа следат елементите Н, N и К.

Табела 2. Просечна содржина на хемиски елементи во сува маса на зелени растенија [1]

Елемент	Содржина изразена во g/kg
О	440
С	420
Н	60
N	30
К	20
Р	4
сите останати елементи	26

Елементите С, Н, О и N, се главно застапени како структурни елементи во голем број на органски материи во растенијата. Тие може да формираат и хемиски групи што се директно застапени во метаболитичките процеси, како што се карбоксилните групи, аминокиселините, хидроксилните групи и сл. Така, азотот е есенцијален елемент за растенијата што е застапен во аминокиселините, во протеините, во пептидите и сл. Притоа, азотот е есенцијален елемент за синтезата на хлоропластот и на протеините од хлоропластот. Според тоа, недостатокот од азот ќе се манифестира пред се во

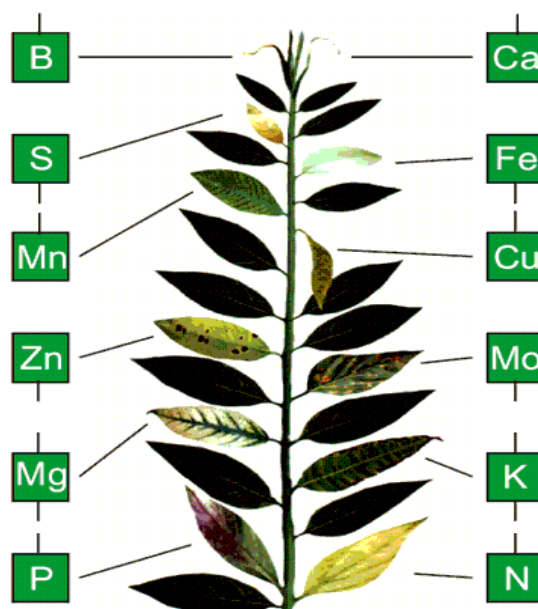
карактеристичната боја на листовите. Тие, во недостаток на азот добиваат жолта боја, стеблата се слаби и лесно кршливи, додека растенијата слабо растат. Доколку, пак, азотот е присутен во поголеми количини од потребните, тогаш тој ќе доведе до зголемена синтеза на аминокиселини и протеини, но во исто време ќе доведе до зголемено присуство на нитрати во почвата и растенијата. Зголеменото присуство на азот ќе доведе растенијата да бидат нападнати од голем број на габи. Сулфурот е друг карактеристичен елемент со функција слична на азотот, но тој е потребен 10 пати помалку кај растенијата. Сулфурот е присутен во голем број на аминокиселини и протеини. Дисулфидната S-S врска е карактеристична за голем број на пептиди и протеини. Недоволното присуство на сулфур ќе резултира со намален раст на растенијата. Недостатокот од сулфур ќе се манифестира најпрво кај младите листови кои ќе почнат да добиваат светло зелена и жолта боја. Сулфурот е забранет да биде присутен во вештачките ѓубрива, па овој елемент доаѓа врз почвите најчесто преку дождовите (сулфур диоксидот е присутен во атмосферата, тој е индустриски гас и издувен гас од автомобилите, па секогаш го има во атмосферата).

Фосфорот е друг есенцијален елемент за исхраната и развојот на растенијата. Тој влегува во фосфолипидите и фосфоглицеридите, кои, пак, се главни компоненти на мембраните на клетките, а влегува и во составот на енергетските материи како што се аденозин дифосфат и аденозин трифосфат.

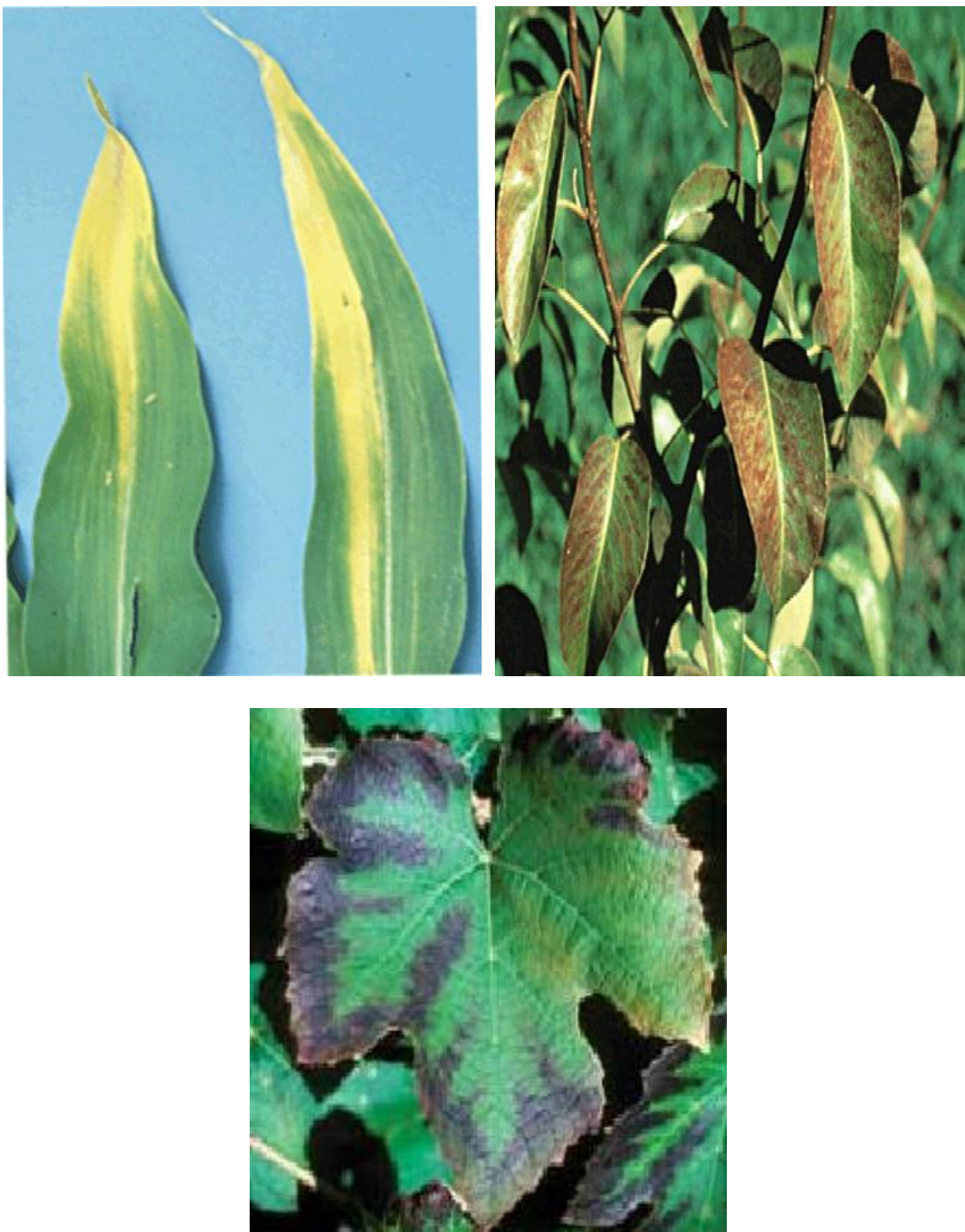
Недостатокот од фосфор доведува до бавен раст на растенијата, при што плодовите и семето добиваат сива или темно зелена боја. Борот е есенцијален елемент што има улога во синтезата на рибонуклеинската киселина, и врз азотната база урацил. Борот има влијание и врз мембраните на растенијата, бидејќи тој може да реагира со полифенолите од мембраните и на тој начин доведува до поголема компактност на мембраните од клетките.

Недостатокот од бор доведува до значително намален раст на растенијата, при што младите листови лесно овенуваат и добиваат плаво-зелена боја. Јаглородот е застапен во сите органски соединенија, во јаглехидратите, во витамините, во протеините, и поради тоа е неопходен за развојот на растенијата. Калиумот (K) е исто така есенцијален елемент за растенијата чие присуство го олеснува процесот на апсорпција на CO₂ од страна на растенијата, а со тоа се олеснува синтезата на јаглехидрати во растенијата. Покрај тоа, K е вклучен и во функцијата на мембранскиот потенцијал, каде влијае врз трансферот на голем број на метални јони во цитоплазмата. Доколку има недостаток од K, има проблеми со процесите на осмоза (со движењето на

водата во растенијата преку мембраните), растението почнува да венее, а при контакт со вода листовите почнуваат да стануваат многу меки. Магнезиумот (во форма на Mg^{2+} јон) е елемент што влегува во состав на хлорофилот. Mg е есенцијален елемент во јадрото на клетките и во рибозомите. Доколку има недостаток на Mg, тогаш се јавуваат проблеми со синтезата на хлорофилот. Притоа, листовите од растенијата стануваат црвено-жолти, а има проблеми и со синтезата на протеини. Овие проблеми ќе предизвикаат намалена синтеза на јаглехидрати во растенијата. Калциумот (присутен како Ca^{2+} јон) е елемент што регулира голем број на процеси во митохондриите, и има улога во голем број на физиолошки функции. Во митохондриите калциумот го има во мали концентрации, и доколку дојде до зголемување на неговата концентрација во митохондриите ќе се појават проблеми со исталожување на голем број протеини и на фосфатни соединенија. Ретки се појавите на недостаток на почвите со калциум, бидејќи го има во скоро секоја почва како калциум карбонат или како калциум оксид. Fe, Cu, Zn, и Mo се микроелементи неопходни за активирање на голем број на ензими (тие се кофактори на ензимите), а ензимите се катализатори на голем број биохемиски реакции. На шемата 1 е даден приказ што помага за идентификација на недостатокот од даден елемент преку визуелно набљудување на листовите од растенијата.



Шема 1а. Визуелна идентификација на недостаток од определени хранливи материи. Манифестациите на листовите од растенијата што се манифестираат поради недостаток од азот, фосфор и калиум (трите неопходни елементи за развојот на растенијата) се прикажани на сликите од шемата 1б.

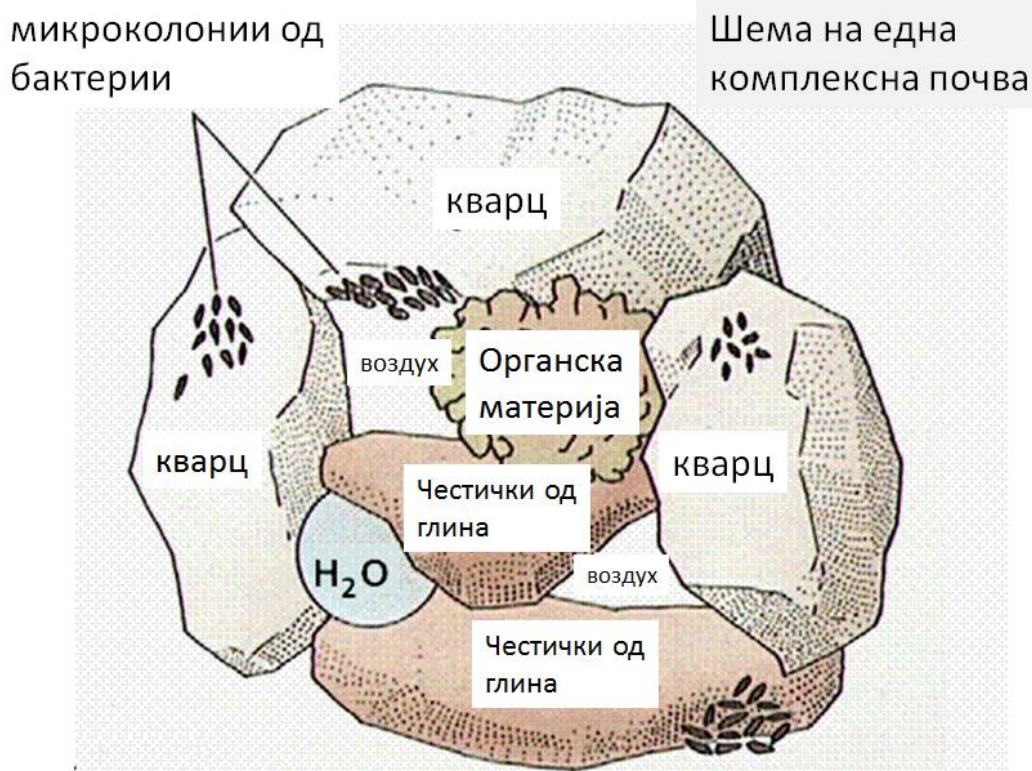


Шема 16. Манифестација на недостатоци од азот (фотографија горе лево) фосфор (фотографија горе десно) и калиум (фотографија долу средина) врз листовите од растенијата.

2. ПОЧВИ

2.1. Класи на почви, дефиниции и својства на почвите

Почвата се дефинира како смеса од неоргански и органски супстанции со дефинирана организација и морфологија што се наоѓа на површината од земјата, а се формирала како резултат на влијание на природните фактори во долг временски период. Почвата е медиум што служи за растење и развивање на растенијата, а е основа на животот за животните и човекот. Почвите се комплексни, доста хетерогени смеси, и тие најчесто се разликуваат помеѓу себе (шема 2). И покрај разликите, почвите имаат и некои заеднички својства. Така на пример, сите почви содржат минерални (неоргански) материи, органски материи, течности и гасовити компоненти во својот состав. Во една „идеална“ почва, соодносот на овие компоненти се движи 45 %, 7 %, 23 %, и 25 %, соодветно [2].



Шема 2. Приказ на комплексна почва

Волуменот на течните и гасните компоненти во составот на почвата не е константен и тој се менува релативно брзо. Така на пример, во почва што е заситена со вода, сите пори во почвата се пополнети со вода, додека во сувите почви порите од почвата се исполнети со воздух. Неорганските и органските компоненти од почвата содржат соединенија кои служат за исхрана на растенијата, а тие имаат способност и

да апсорбираат хранливи соединенија на својата површина. Според тоа, неорганските и органските компоненти од почвата имаат големо значење за складирањето и за задржувањето на хранливите материи во почвата. Течната фаза на почвата се нарекува почвен раствор. Овој почвен раствор содржи растворени хранливи материи, и претставува медиум што служи за транслокација (преместување) на хранливите материи за растенијата од различни делови кон корените на растенијата. Гасната фаза што е присутна во почвата е неопходна за процесот на размена на гасови, посебно за снабдувањето на корените од растенијата со кислород, како и за испуштање на CO_2 од почвата во атмосферата.

Почвите најчесто се делат во две групи: (1) *почвени класи* и (2) *почвени типови*.

Почвените класи се дефинираат според големината на честичките на почвата.

Почвените типови се делат во однос на потеклото на материјалот од кој се создадени почвите, како и по некои карактеристики на почвениот профил, пример, хоризонтални слоеви од почви и слично [3а].

2.2. Почвени класи

Според *големината на честичките на почвите* постојат четири главни класи на почви и тие се дадени во табела 3. Главните групи на почвени класи (песокливи, силести и глинести) се поделени на почви со крупни, средни и мали гранулации на зрната. Описот на составот на дадена почва зависи од процентот на застапеност на песок, прав или глина. Така имаме почви од класа песок+, кал+, или почви од типот глина+. Почвите каде што доминантна фракција е песокот се нарекуваат песочни почви, почвите каде што доминира правот се нарекуваат прашливи почви, додека почвите каде што доминира глината се нарекуваат глинести почви. Почвите каде што трите фракции (песок, прав и глина) се приближно еднакви по застапеност се нарекуваат иловичести почви (иловици). На слика 1 се прикажани различните класи на почви во зависност од процентуалната застапеност на трите главни фракции на честичките. Во фармерската пракса, песокливите почви се нарекуваат лесни почви, додека почвите богати со глина се нарекуваат тешки почви. Оваа поделба се прави врз основа на тоа колку почвата е тешка за обработка (орање, култивирање и сл.). Почвите богати со глина и со прав во влажна состојба се пластични лепливи и набабрени, а во сува состојба се тврди, збиени и испукани, и затоа се тешки за обработка за разлика од песочните почви [3б].

Табела 3. Класификација на почвите во зависност од големината на честичките [3]

Дијаметар на честички/mm	Опис на почвата	Скратено име (англ.)
> 2	Чакал (пебел)	
0.06-2	Песочна почва	S
0.002-0.06	Мил, кал	U
< 0.002	Глина	T



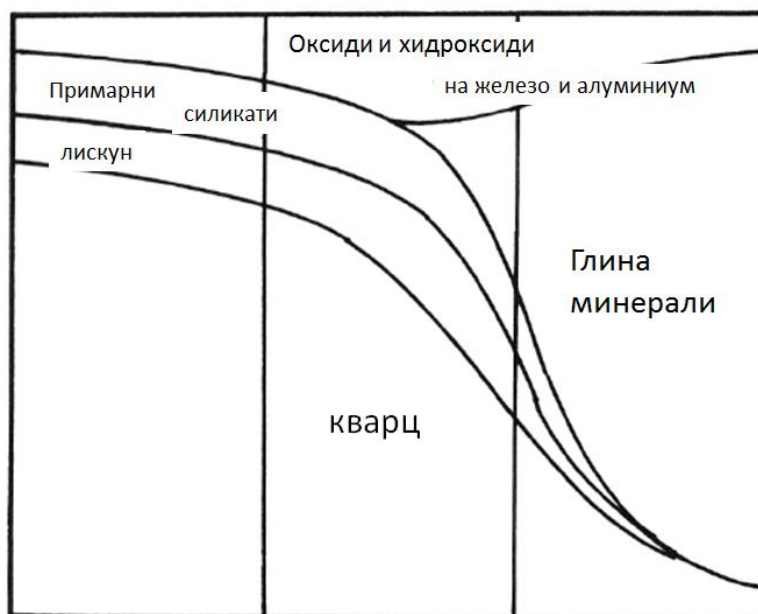
Слика 1. Дијаграм на почвените класи

Иако класификацијата на почвите според големината на честичките се базира на физички својства на честичките, сепак, големината на честичките во исто време е директно поврзана и со хемиските својства на почвата. Тоа може да се види од слика 2.

Песочните почви се состојат главно од кварц (кој е стерилен, т.е. неактивен материјал). Примарните силикати (фелспатите) се главно застапени во песочните почви, и тие содржат K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , но и други хранливи материи за растенијата што се губат од почвата при дејство на временски влијанија (врнежи). Глината содржи повеќе хранливи материи отколку примарните силикати (песочните почви). Тоа се должи на високиот капацитет на апсорпција на површината, што им овозможува врз нивната површина да се апсорбира и задржува повеќе водата и хранливите материи за растенијата во катјонска форма (K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}).

Честичките од почвите имаат способност да формираат агрегати, и во процесите на агрегација се вклучени и голем број на органски соединенија (т.е. органската

материја од почвата). Со процесите на агрегација се формираат некапиларни и капиларни пори и канали со помош на што се регулира водниот и воздушниот режим на почвата, Добрата почвена структура се одликува со релативно голем волумен на порите (околу 50%).



Слика 2. Хемиски состав на песочните, калливите и глинените фракции од почвите [4]

2.3. Типови на почви

Почвените типови се тесно поврзани со материјалот од кој тие се добиени, како и од историските настани при нивниот развој како што се климата и вегетацијата.

Главен материјал од кој се добиени почвите се вулканските карпи, но и некои материјали што содржат органски материи. Содржината на хранливи материи за растенијата, капацитетот за складирање на растителните хранливи материи, рН на почвите и голем број други релевантни параметри се директно поврзани со материјалот од кој се настанати почвите, но и од историскиот развој на почвите. Почвите (*според типот*) може да се поделат на млади и стари почви [3]. Старите почви се во голема мерка еродирани почви. Неорганскиот дел кај овие почви е главно кварц или се состои од хидроксидни форми на алуминиум. Главни карактеристики на старите почви се слабиот капацитет за задржување на катјони (поседуваат мал капацитет за катјонска измена), ниски вредности за рН (тие се главно кисели почви), како и високата содржина на фосфати. Младите почви најчесто се настанати со седиментација од

реките или океаните, или од вулкански прав. Овие почви најчесто се богати со растителни хранливи материи, па поради тоа се нарекуваат и плодни почви.

Најчесто плодните почви припаѓаат на т.н. црна земја (chernozem). Овие почви се застапени во Русија, Централна и Источна Европа и Северна Америка. Главни карактеристики на овие почви се неутрална вредност на рН, балансирана содржина на глина и на органски материи. Тие се главно богати со растителни хранливи материи, и поседуваат голем капацитет за складирање на растителни хранливи материи. Почвите кај кои материјалот од кој тие настанале е варовнички, се повеќе еродирани отколку црните почви. Овој тип на почви се среќава во Германија, Австрија и Франција [2-3].

Други важни типови на почви се „глејс почви“ (богати со вода) и „хистосолите“- почви богати со органски материи. При суви надворешни услови, солите што се присутни во почвениот раствор може да се качуваат и задржуваат во горните слоеви на почвите. Така се формирани т.н. „бели алкални соли“, а тоа се алкални соли чија рН изнесува околу 8. Таканаречените „Solonchak“ почви (т.е. црни алкални почви) содржат хидрогенкарбонат и карбонати како главни анјонски компоненти. Нивното рН е во границите од 8–10. Развојот на житариците на почви што содржат голема концентрација на соли е доста тежок, и во голем број случаи само т.н. „солени растенија“ можат да егзистираат на вакви почви.

2.4. Задржување на растителните хранливи материи во почвите

Задржувањето на хранливите материи за растенијата е една од најважните карактеристики на сите плодни почви. Како главни хранливи материи за растенијата се сметаат фосфорот, калиумот, калциумот, азотот (присутен во органските материи и амониум солите) и некои микроелементи [1].

2.4.1. Капацитет на почвите за размена на катјони

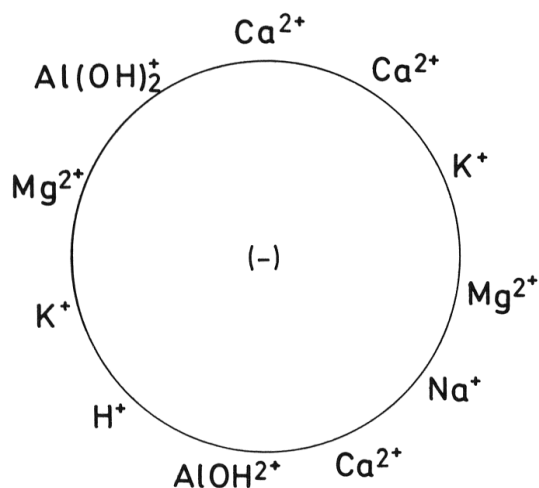
Катјоните се позитивно наелектризирани атоми или атомски групи и тие се задржуваат (најчесто) на почвени колоиди што имаат вкупен негативен полнеж на својата површина. Катјоните се задржуваат на површината на ваквите почви со помош на Колумбовски сили (интеракции од типот „+ - “ т.е. позитивно-негативни интеракции).

Од катјоните, најважни за растенијата се Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} , Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{+}$ и H^{+} . Апсорпцијата на овие катјони врз површината на негативно набиена

почва е прикажана на слика 3. Во принцип, може да се прави разлика помеѓу колоидите на органските и неорганските почви што се способни да апсорбираат катјони. Така на пример, неорганските честички што припаѓаат на глинените почви се познати како *секундарни глинен минерали*, бидејќи тие главно се добиени со ерозија од примарните минерали како што се ортокласи, плагиокласи, и посебно лискунот.

Органските почвени колоиди што се способни да апсорбираат катјони припаѓаат на *хуминските киселини*. Негативниот полнеж на колоидите од неорганските почви потекнува од т.н. изоморфна супституција и депротонација.

Изоморфната супституција претставува замена на Si^{4+} јоните во кристалната решетка со јони што имаат помал полнеж од „4+“, како што се Al^{3+} , Fe^{2+} , или Mg^{2+} . Ваквата супституција ќе доведе до вкупен негативен нето полнеж, бидејќи анјонските групи од кристалната решетка не може целосно да бидат балансирани со полнежите на јоните што ги замениле Si^{4+} (Al^{3+} , Fe^{2+} , или Mg^{2+} јоните). Ваквиот негативен полнеж е постојан, за разлика од т.н. лабилни полнежи што потекнуваат од процесите на депротонација. Лабилните полнежи се карактеристични за органските колоиди (хуминските киселини). Кај хуминските киселини карбоксилните или фенолните групи можат да бидат протонирани или депротонирани што зависи од рН на почвениот раствор.

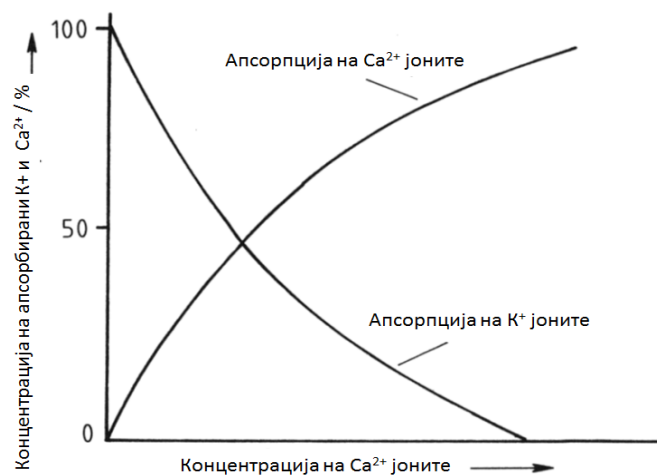


Слика 3. Шематска презентација на катјони што се апсорбирани на негативна површина од почвен колоид.

Секундарните глинен неоргански почви се делат на минерални - чија кристална единка се состои од два листа (1:1), каде после секој слој од Si доаѓа еден слој Al, и на минерални со кристална единица 2:1, кај кои еден Al слој се наоѓа во сендвич помеѓу два слоја од Si. Најпознати претставници од 1:1 глинен неоргански

почви се *каолинитите*, додека од 2:1 глинени неоргански почви најпознати се *монтморилонатот*, *илити*, *хлоритите*, *вермуцилитите*, *преодните минерали* и *сесквиоксиди*. Најголем дел од овие 2:1 глинени неоргански почви имаат добро развиена внатрешна структура. Тоа значи дека овие почви имаат голем капацитет за поголемо задржување (размена) на катјони. Ваквите негативно набиени почвени колоиди (често се нарекуваат и апсорпциони комплекси) функционираат како *разменувачи на катјони*. Апсорбираните катјони може да бидат заменети со други катјони. Притоа, размената на катјоните кај ваквите колоиди е стехиометриска. Тоа значи бројот на вкупни полнежи што се заменуваат *мора* да биде еднаков на бројот на нови позитивни полнежи што доаѓаат на нивно место.

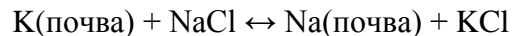
Апсорпцијата и десорпцијата зависат од концентрацијата на катјоните што се заменуваат, а се присутни во околината на почвените колоиди. Така на пример, доколку почвените колоиди се целосно заситени со K^+ , и притоа ваквите колоиди се доведат во контакт со раствори во кои има голема концентрација на Ca^{2+} , тогаш јоните на K^+ ќе бидат се повеќе и повеќе заменувани со јони на Ca^{2+} се додека колоидот не биде целосно заситен со јони на Ca^{2+} (слика 4) [3]. Најчесто реакциите на катјонската замена во почвите се доста сложени, бидејќи постојат голем број на катјони што можат да се заменат, а притоа јачината на комплексите на новите комплекси е различна. Во секој случај, катјоните што се апсорбирани со помош на Кулоновски (електростатски) сили на површината од почвените колоиди се во рамнотежа со катјоните од истиот вид што се наоѓаат во растворот (медиумот) непосредно до почвениот колоид (разменувачот на катјони). Притоа, доколку однадвор се додаде (преку ѓубрење) некоја сол на калиум, тоа ќе резултира со замена на апсорбираните катјони со катјоните што се додадени преку ѓубривата се додека не се постигне нова рамнотежа. Апсорбираните катјони врз површината на почвата не можат лесно да се изгубат и да преминат во околината, но тие се лесно достапни за растенијата. Силата со која катјоните се апсорбирани се зголемува со зголемувањето на полнежот на катјоните. Така на пример, апсорпцијата на катјоните што се важни за растенијата најчесто ја има следната секвенца: $Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+$



Слика 4. Графикон што ја прикажува замената на Ca^{2+} и K^{+} јоните. Десорпцијата на K^{+} јоните е проследена со апсорпција на Ca^{2+} јоните и зголемување на нивната концентрација [1].

Во состојба на рамнотежа, реакциите на јонска замена се многу корисни за да се предвиди распределбата на јоните помеѓу почвените колоиди и околниот раствор, доколку се промени концентрацијата на јоните во околината.

Така на пример, доколку почва што е заситена со калиум се стави во раствор на готварска сол NaCl , тогаш ќе се случи следната размена на јони



Константата на рамнотежа што одговара на рамнотежата на горната реакција е дадена со изразот:

$$\frac{[\text{Na}](\text{K})}{[\text{K}](\text{Na})} = k_1$$

Притоа, малите загради „()“ во горниот израз означуваат концентрација на јони што се наоѓаат во цврста состојба, додека средните загради „[]“ се симболи за концентрација на јони што се наоѓаат во раствор. Бидејќи силата на апсорпција е зависна од природата на јоните што се заменуваат во кристалната решетка на колоидите, така и вредноста на константата на рамнотежа k_1 ќе биде различна за различни типови на соли што се разменуваат. Така на пример, ако се разгледува системот едновалентни/двовалентни јони, што одговара на ситуацијата во почвите, каде K^{+} јоните се заменуваат со Ca^{2+} , и Mg^{2+} јони е доста комплексен. Во принцип, за процесите на размена на моновалентни/двовалентни катјони важи изразот:

$$\frac{[K](Ca)^{1/2}}{[Ca](K)} = k_1$$

Капацитетот за катјонска размена се дефинира како количина на катјони што се апсорбира на единица почва. Во табела 4 се прикажани капацитетите за катјонска размена на некои класи на почви. Капацитетот за размена на органските почви е голем, доколку тој се пресмета врз основа на единица маса. Тоа дава нереална слика за способноста за катјонската размена на органските типови на почви. Пореална слика се добива доколку капацитетот за катјонската размена се пресметува во однос на волуменот на почвата бидејќи во агрономијата волуменот на почвата (а не масата на почвата) е директно поврзана со состојбата на растенијата.

Треба да се нагласи дека капацитетот за катјонска размена на каолинитите, и посебно на хуминските киселини зависи од рН на средината. При ниски вредности на рН, најголем дел од групите од соединенијата се наоѓаат во протонирана форма, и тоа доведува до ниски вредности за капацитетот за размена на катјони. Со зголемување на вредноста на рН се зголемува и капацитетот за размена на катјони, доколку каолинитите и хуминските киселини се доминантни комплекси за катјонска размена.

Заситувањето со катјони на почвените колоиди што имаат негативен полнеж, има влијание и на структурата на почвите, што се дефинира како организација на почвените честички во поголеми агрегати. На тој начин, доколку имаме поголема апсорбирана концентрација на Ca^{2+} јони, тогаш доаѓа до формирање на поголеми агрегати. Во почвите што се добро структурирани (како што е чернозем), 70-80% од катјонскиот потенцијал за замена отпаѓа на Ca^{2+} јоните. Во киселите почви, H^+ јоните, како и јоните на $Al-Al^{3+}$, $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ се доминантни јони што се апсорбираат на почвените колоиди.

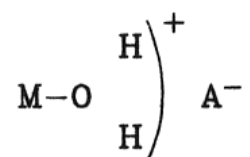
Табела 4. Капацитет за катјонска размена како функција на масата и волуменот на почвите и како функција на специфичната маса на некои почви [11]

Класа на почви	Специфична маса kg/L	Капацитет на катјонска размена cmol/kg	cmol/L
Песоклива почва	1.5	3	4.5
Иловеста почва	1.5	15	22.5
Глинеста почва	1.5	30	45.0
Органска почва	0.3	75	22.5

2.4.2. Капацитет на почвите за размена на анјони

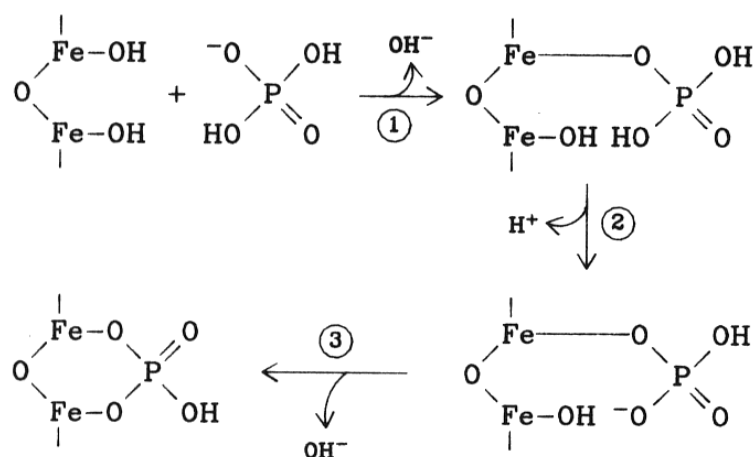
Честичките од почвата, покрај катјони, можат да апсорбираат и анјони (негативно набиени атоми или атомски групи). Апсорпцијата на анјоните се случува најчесто врз ОН групите од оксо-хидроксидите на алуминиум и железо, како и на честичките од некои глини. Притоа, може да се направи разлика помеѓу т.н. *неспецифична и специфична апсорпција на анјоните*.

Атсорпцијата на еден неспецифичен анјон (A^-) потекнува од протонираните хидроксидни ОН групи (види ја шемата подолу).



Протонацијата на ОН групите зависи од рН вредноста на почвите, и истата се зголемува со зголемување на киселоста на почвите. Според тоа, неспецифичната апсорпција на анјони се случува главно кога станува збор за кисели почви.

Специфичната атсорпција на анјони врз почвените честички се случува по механизмот на размена на лиганди. Ова е случај, на пример, со апсорпцијата на фосфатите. Во првиот чекор 1, $H_2PO_4^-$ ги заменува OH^- јоните, што резултира со *моноатомска врска* помеѓу фосфатите и железо оксидот. Во вториот чекор 2 се случува депротонација на фосфатната група, проследена со размена на втор лиганд (чекор бр. 3), при што се формира *двоатомска врска* помеѓу површината на железо оксидот и фосфатите.



Крајната структура е прилично стабилна, при што вака врзаните фосфати се тешко достапни за растенијата. Оваа реакциона секвенца за специфична атсорпција се случува во базни почви (т.е. почви чиешто рН е поголемо од 7.00). Во неоргански

почви чиешто $pH < 7$, атсорбираните фосфати се главна фракција на фосфатите. Со зголемување на pH на почвите (со калцизација на пример), се зголемува и достапноста на фосфатите.

Зависноста на слободните и атсорбираните јони може приближно да се опише со т.н. Лангмирова равенка:

$$A = A_{\max} \frac{kc}{1 + kc}$$

каде што:

A -површинска концентрација на атсорбираните јони;

A_{\max} -максимална површинска концентрација;

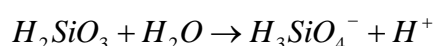
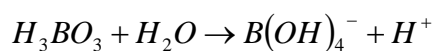
c -концентрација на слободните анјони;

k -константа поврзана со енергијата на апсорпција (силата на апсорпција се зголемува со зголемување на вредноста на k).

Силата на атсорпцијата зависи од природата на анјоните според следниот редослед:

фосфати>арсенати>селенити=молибдати>сулфати=флуориди>хлориди>нитрати

Боратите и силикатите исто така може да бидат апсорбирани, но само при високи вредности на pH на почвите. При овие услови, борната киселина и силикатите може да формираат анјони според следните реакциски шеми:



Поради овие реакции, боратите може да бидат апсорбирани врз површината на почвените честички во неутрални и слабо алкални почви. Поради тоа, ваквите почви често имаат недостаток од бор. Формирањето на силикатни анјони може да биде од корист за почвите бидејќи силикатите и фосфатите често се натпреваруваат за ист лиганд на површината од почвените честички, при што апсорпцијата на силикати би довела до ослободување на фосфатни јони што ќе може да бидат искористени од растенијата.

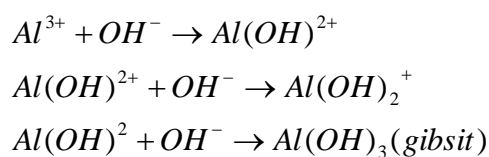
2.4.3. pH на почвите, пуферски капацитет и калцизација на почвите

Концентрацијата на протоните во воден раствор (т.е. концентрацијата на H^+ јоните), изразена преку вредноста на рН е од витално значење за сите живи организми, а има влијание и врз својствата на почвите. (Да се потсетиме од курсот по Хемија за вредностите на рН и нивната поврзаност со киселоста, базноста на водените раствори). Така на пример, доколку има високи концентрации на H^+ јоните (почви со $pH < 4$) тогаш доаѓа до распаѓање на некои неоргански минерали присутни во почвите.

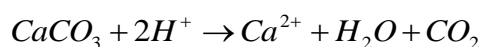
При овие процеси доаѓа до растворање на катјоните од кристалната решетка на минералите, а тоа предизвикува нивна деградација (распаѓање). При ниски вредности на рН на почвите (при $pH < 5$), се намалува активноста на бактериите, додека се фаворизира активноста на габите. Тоа, пак, предизвикува распаѓање на органските материи присутни во почвите. Почвите што имаат висок степен на киселост ($pH < 4$) значително влијаат и на развојот на корените од растенијата. Во голем број на случаи, најголеми штети кај растенијата што растат врз кисели почви не се предизвикува директно преку H^+ јоните, туку преку токсичните вредности на растворливите соли на Al^{3+} и Mn^{2+} . Овие соли обично се јавуваат во кисели почви со ниски вредности на рН.

Намалувањето на рН на почвите (т.е. зголемувањето на киселоста на почвите) доведува до зголемување на растворливоста на хидроксидите на алуминиум и манган [2, 3]. Во почвите со значителна киселост, Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$ формите се наоѓаат растворени во почвените раствори, или пак се апсорбирани на колоидните честички од почвите. Од овие три форми на алуминиумот, $Al(OH)^{2+}$ се смета дека е најтоксичен за растенијата. Токсичноста на алуминиум за растенијата се карактеризира со *слабо развивање и растење на корените на растенијата*. Притоа, корените се зашилуваат, стануваат се послаби и добиваат кафеава боја. Во клетките на растенијата, Al може да ја спречува функцијата на фосфатите, при што може да биде апсорбиран врз двојниот хеликс на молекулите на DNA.

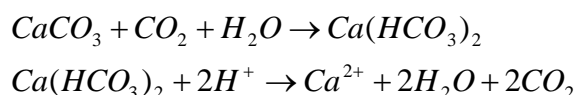
Кога зборуваме за киселост на почвите, треба да разликуваме *вистинска киселост*, што е определена од концентрацијата на H^+ јоните во почвениот раствор, и т.н. *потенцијална киселост*, што пак е определена од концентрацијата на слободните H^+ јони присутни во почвениот раствор, но и од апсорбираните H^+ јони. Вистинската (актуелна) киселост може да се мери со т.н. рН електроди со рН-метри, додека потенцијалната киселост може да се мери со титрација на почвите со бази. Во титрацијата на почвите со бази се вклучени и сите форми на Al што може да конзумираат OH^- јони.



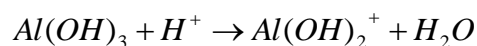
Поради тоа, потенцијалната киселост може да биде доста голема во почви што содржат висока концентрација на Al, како и во соли што имаат висок капацитет за размена на катјони. Ваквите почви се карактеризираат со висок капацитет за пуферирање на H^{+} јони. Пуферите се системи составени од слаби бази и соли на тие слаби бази, или од слаби киселини и соли на слабите киселини, што имаат својства да не дозволуваат нагла промена на рН како резултат на зголемување на концентрацијата на H^{+} или OH^{-} јоните. Кај почвите што имаат висок капацитет за размена на катјони, за да се промени рН во почвите потребна е значителна концентрација на H^{+} или OH^{-} јони. Во составот на почвите може да се разликуваат неколку различни пуферски системи. Така на пример, почвите што содржат карбонати се пуферираат според следните реакции:



Оваа реакција може да се промовира во присуство на CO_2 што потекнува од корените на растенијата или од дишењето на микроорганизмите присутни во почвата.



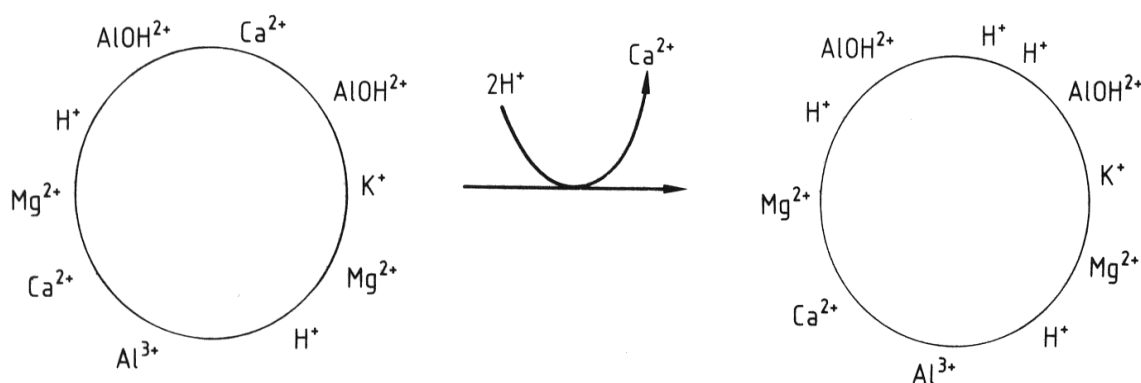
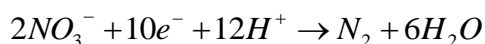
При ниски вредности на рН, почвите се пуферирани од страна на апсорбираните катјони (слика 5) и од страна на комплексите на Al, пр.:



Закиселувањето на почвите може да потекнува од различни биолошки, хемиски и физиолошки процеси. Така на пример, корените на растенијата може да испуштаат H^{+} јони. Посебно големо испуштање на H^{+} јони се случува во ситуации кога растенијата се хранат со NH_4^{+} јони, додека исхраната со NO_3^{-} резултира со исфрлање на OH^{-} јони. Мешункастите култури што живеат заедно со *Rhizobium* бактериите исфрлаат значителна количина на H^{+} јони преку нивните корени.

Микробната оксидација на органскиот N во почвите, оксидацијата на органскиот и елементарниот S доведува до формирање на силни киселини како што се HNO_3 и H_2SO_4 , што значително придонесуваат за ефектот на закиселување на почвите.

Дополнителен закиселувачки ефект врз почвите предизвикуваат и гасовите SO_2 и NO_x коишто преку т.н. кисели дождови влегуваат во почвите. Во Централна Европа, киселите дождови внесуваат околу 3–5 kmol H^+ /ha во почвите. Во услови на недостаток на кислород (т.е. во анаеробни услови), што најчесто се случува после поплави, протоните може да бидат конзумирани при редукција на Fe(III) и Mn(III) или Mn(IV), како и при микробната редукција на NO_3^- (процес наречен денитрификација):

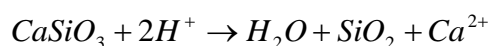
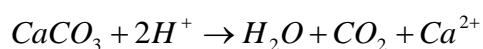
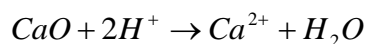


Слика 5. Принцип на пуферирање на H^+ јоните со помош на адсорбирани катјони врз почвените честички [3]

Некои култури од родовите на *Azalea*, *Calluna*, *Vaccinium*, се способни да растат и врз кисели почви. Овие растенија можат да ги маскираат (комплексираат) хидроксидите на Al со феноли или некои органски киселини, и на тој начин се неутрализира токсичноста предизвикана од хидроксидите на Al. Р'жот, компирите и овесот можат да се развиваат на слабо кисели почви, додека цвеклото (*Beta vulgaris*), јачменот, маслодајната репка и голем број мешункасти растенија преферираат неутрална почва за нивен правилен развој.

На пченицата и одговара неутрална или слабокисела почва. Во случај со житарици, проблемот со киселоста не се јавува кај самите житариците, туку киселоста на почвите има влијание врз *Rhizobium* бактериите што живеат во симбиоза со житариците коишто се под влијание на киселата почва. На тој начин, размножувањето на *Rhizobium* бактериите во почвата е значително намалено од киселоста на почвите. Ниските вредности на pH на киселите почви можат лесно да се надминат со примена

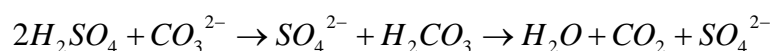
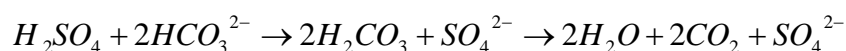
на постапка наречена „кречирање“ или алкалирање на почвите. При ова третирање, врз почвите се нанесуваат алкални соли, најчесто оксиди на Ca/Mg, карбонати или силикати. Овие соли може да реагираат со H^+ јоните од почвите и да ја намалат нивната концентрација на следниот начин:



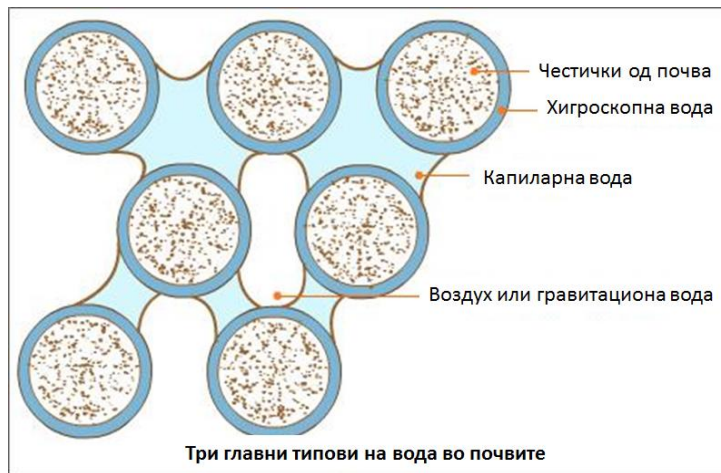
Количината на соли за алкалирање на почви зависи од рН на почвите, како и од пуферскиот капацитет на почвите. Колку што рН на почвите е пониско (колку што почвите се покисели), и колку што пуферскиот капацитет на почвите е поголем, толку поголема ќе биде количината на алкални соли што се неопходни за неутрализација на почвите.

Киселоста на почвите е голем проблем во водените зони на почвите (горните слоеви на почвите), каде што H^+ јоните што се формирани во горните слоеви можат да ги заменат апсорбираните метални катјони (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+). Овие катјони потоа се губат од почвата, а тие претставуваат главни хранливи материи за растенијата. Ако како главни апсорбирани анјони на почвите се јавуваат хидрогенкарбонатите HCO_3^- и карбонатите CO_3^{2-} , тогаш се создаваат т.н. алкални соли (соли со чие растворање се добиваат високи вредности на рН на водените раствори). Ваквите почви значително влијаат врз структурата на почвите и врз развојот на растенијата. Ваквите почви може да се подобрат со нанесување на елементарен сулфур врз земјиштето. Притоа, при аеробни услови S може да се оксидира до H_2SO_4 преку влијание на микроорганизмите од почвата.

Создадената сулфурна киселина е силна киселина и таа може да ги неутрализира хидрогенкарбонатите HCO_3^- и CO_3^{2-} преку следниве реакции:



2.5. Типови на вода во почвите и влијание на водата врз развојот на растенијата



Слика 6. Типови на вода во почвите

На растенијата постојано им е потребна вода, што преку корените се зема од почвата и се транспортира до горните делови на растенијата, посебно до листовите. Од горните делови на растенијата водата потоа се испушта во атмосферата. Овој процес се нарекува *транспирација*. Постојат *три типови на вода во почвите* и тоа: хигроскопна вода, капиларна вода и гравитациона вода [2, 3].

Хигроскопната вода е поврзана за некои соли или за честичките од почвата и таа е тешко достапна за растенијата. Капиларната и гравитационата вода може да бидат транспортирани од почвата кон растенијата. Водата во клетките на растенијата е неопходна за одржување на оптимален осмотски притисок, што е неопходен за одвивање на голем број на метаболички процеси. Многу често растенијата мора да претрпат и големи сушни периоди, при што тие мораат да ги примаат неопходните количества на вода преку почвата. Грубо кажано, почвата може да се смета како сунѓер што може да складира вода во своите капиларни и не капиларни пори. Складирањето на водата во почвите се одвива во процес што се спротивставува на гравитацијата. Силите што се одговорни за овој процес на зачувување на водата во порите на почвата се апсорпцијата и капиларните сили преку кои водата се врзува на површината на почвените честички. Оваа сила на врзување може да се смета како еден вид на негативен притисок, па оттука силата на врзување на водата во почвите се мери во паскали (Pa), кои се единици за притисок.

Силата на врзување на водата во почвите се нарекува **воден потенцијал**. Колку е поголема силата на поврзување на водата во почвите, толку е помал (понегативен) почвениот потенцијал на водата. Водениот потенцијал во почвите се движи во интервалот од 0 до -1×10^6 kPa. Општо гледано, најчесто водениот потенцијал во почвите се движи во границите од -10 до -1500 kPa. Вкупната

содржина на вода што може да се апсорбира во почвата (во сите пори и дупки) се нарекува *максимален воден капацитет*.

Сепак, во почвите, од најголемо значење е количеството на водата што може да се задржи, наспроти гравитацијата. Ова количество на вода се нарекува *полски воден капацитет (ПВК)*. Меѓутоа, целата вода од ПВК не е достапна за растенијата, т.е. за нивните корени. Така, водата од почвите што има воден потенцијал $< -1500 \text{ kPa}$ не може да се искористи од корените, бидејќи истата е многу силно апсорбирана. Растенијата што се наоѓаат во почви со вака силен негативен потенцијал на водата овенуваат многу брзо. Според тоа, критичниот потенцијал на водата се нарекува уште и *точка на венење*. Делот од почвената вода што не може да биде искористен од растенијата се нарекува *мртва вода*. Делот од почвената вода што е *достапен за растенијата* е еднаков на разликата помеѓу ПВК и капацитетот на мртвата вода.

Почвите, меѓу себе, се разликуваат во однос на нивниот капацитет за задржување на вода во својата структура. Колку што процентот на глина во дадена почва е поголем, толку е поголема и површината на почвените честички, а со тоа се зголемува и капацитетот за апсорпција на вода во соодветните почви. Од друга страна, молекулите на вода најчесто доста цврсто се апсорбираат врз површината на глинените честички, па на тој начин и фракцијата на мртвата вода се зголемува. Од овие причини, најчесто почвите, што имаат состав помеѓу глина и песок поседуваат најголем потенцијал за задржување (ретенција) на вода (слика 7).



Слика 7. Зависност на содржината на почвена вода, и на почвениот воден потенцијал и достапната вода за три типа на почви. Капацитетот на полето е -10 kPa ; точката на овенување е -1500 kPa [3].

Покрај составот, и структурата на почвата има влијание врз капацитетот за складирање на водата во почвите. Многу важен критериум за содржината на вода што е достапна за растенијата е релацијата помеѓу процентот на заситување со вода на

почвата и водениот потенцијал. Оваа зависност за песочни, интермедиерни и глинени почви е прикажана на слика 7. Делот што се наоѓа помеѓу ПВК од (-10 kPa) и точката на венење (-1500 kPa) е најголем за интермедиерни почви (т.е. почви што се составени од еквивалентни проценти на глина и песок).

Способноста за искористувањето на почвената вода се разликува и во поглед на типовите на растенија што се одгледуваат. *Коефициент на транспирација* претставува содржина на вода изразена во kg (или L) што е неопходна за производство на растителна сува маса од 1 kg.

Коефициенти на транспирација за некои растенија:

• Сорго (тропско житно растение)	277
• Пченка	349
• Шеќерна репа	443
• Пролетна пченица	491
• Јачмен	527
• Компири	575
• Овес	583
• Пролетен р'ж	634
• Црвена детелина	698
• Лен	783
• Луцерка	844

Загубата на вода за време на вегетацијата ги опфаќа загубите на вода при испарувањето-евапорацијата (испуштање на вода од почвата кон атмосферата) и транспирацијата (испуштање на вода од растенијата кон атмосферата). Додека евапорацијата е непродуктивен процес, транспирацијата е продуктивен процес.

Ефектот на овие два процеси зависи од обезбеденоста на растенијата со хранливи материи. Тоа може да се види од табела 5 каде што е прикажан позитивниот ефект на азотните вештачки ѓубрива врз продуктивната искористеност на почвената вода.

Табела 5. Зависност од приносот на јачмен (житарици), количината на транспирирана вода и количината на испарена вода како функција од количината на аплицирано азотно ѓубриво врз земјоделските површини [11]

Аплицирано азотно ѓубриво kg/ha	Принос од житарици t/ha	Транспирација L/m ²	Испарување L/m ²
------------------------------------	----------------------------	-----------------------------------	--------------------------------

30	1.02	85	235
125	1.65	121	278
225	2.69	217	212

2.6. Органска материја во почвите и конверзија на азотот во почвите

Содржината и составот на органската материја многу се разликува во различни типови на почви. Во зависност од содржината на органскиот јаглерод (g јаглерод/kg почва) почвите може да се класифицираат како:

Класификација на почвите спрема содржината на јаглерод изразена во грами (g) на килограм (kg) почвена маса

- Почви со ниска содржина на органска материја <5
- Почви со средно - ниска содржина на органска материја 5 – 10
- Почви со средна содржина на органска материја 10 – 20
- Почви со висока содржина на органска материја 20 – 40
- Почви богати со органска материја 40 – 80
- Блато 80 – 150
- Тресетни почви >150

Почвите што се богати со органски јаглерод со содржина од 50 g/kg се нарекуваат уште и органски почви. Збогатувањето на почвите со органска материја зависи од локацијата и од климатските услови. Ниските температури и отсуството на кислород придонесуваат за акумулација на органски материи во почвите, бидејќи при вакви услови е отежнато разградувањето на органските материи под дејство на микроорганизмите присутни во почвите.

Според тоа, студените континентални клими (мраз, долги зими) како и природата на околината каде е присутна почвата (блато, мочуриште...) придонесуваат за акумулација на органска материја во почвите. Плодноста на органските почви значително се разликува во зависност од тоа каде е лоцирана почвата. Така на пример, мочурливото земјиште што се наоѓа во планински подрачја обично, доста е сиромашно со хранливи материи, посебно со N и K, бидејќи тие главно доаѓаат преку дождот. Меѓутоа, мочурливото земјиште што се наоѓа во низините и што настанува со

поплавување од реките и потоците најчесто е доста богато со хранливи материи, претежно со азот, фосфор, калиум и со други нутриенти.

Односот на јаглерод/азот (C:N) во органскиот дел од почвите, како и вредноста на киселоста изразена преку pH вредностите на почвите се доста погодни индикатори за нивната плодност. Плодните почви најчесто содржат јаглерод и азот во однос C:N=20 во нивната органска материја, а pH вредноста се движи од слабо- кисело до слабо - базно подрачје ($5 < \text{pH} < 8$). Киселите органски почви (планински мочуришта) имаат многу поголем однос на органскиот C:N, најчесто овој однос е околу 50 или многу повисок. Односот C:N има директно влијание врз распаѓањето на органскиот азот преку дејството на микроорганизмите присутни во почвите. Притоа, колку односот C:N е поголем, толку е помало издвојувањето на неорганскиот азот што се добива преку микробска активност врз минералите што содржат азот. Добивањето на азот во почвите не е поврзано само со биолошките процеси, туку и со голем број на физичко-хемиски процеси што се одвиваат во почвите. Покрај тоа, постојат и процеси на брза размена на N помеѓу биосферата, почвата и атмосферата. Главните процеси во кои е вклучен азотот се прикажани на слика 8. Неорганскиот азот најчесто е присутен во форма на NO_3^- и NH_4^+ , вклучувајќи го и плодниот N, може лесно да биде асимилиран од страна на вишите растенија и од микроорганизмите во почвата (габи и бактерии). Притоа, и молекулите од азот (N_2 присутен во атмосферата) можат да бидат редуцирани до амонијак NH_3 под дејство на некои бактерии од почвите. Капацитетот за преработка на N_2 преку *Rizobium* „слободно живеачки бактерии“ (слободна и симбиотска азотификација) што најчесто ја вршат бактериите од родовите *Azotobacter*, *Beijerinckia*, *Azospirillum*, и некои од родовите на *Cyanobacteria* (*Anabaena*, *Nostoc*, *Rivularia*) е обично мал, и најчесто изнесува $5\text{--}50 \text{ kg ha}^{-1}$ на годишно ниво.



Слика 8. Циклусот на азот N во природата. Трансфер на N помеѓу почвата, растенијата и атмосферата

Бактериите за симбиотска редукција на молекуларен N_2 , најчесто се специи (видови) од родовите *Rhizobium* и *Actinomyces*, поседуваат капацитет за редукција што е 10-тина пати поголем: за житарици тој капацитет изнесува $50\text{--}100\text{ kg ha}^{-1}$ на годишно ниво, за време на периодот на развој, додека за фуражни растенија тој капацитет е дури и $200\text{--}500\text{ kg ha}^{-1}$ на годишно ниво. Овие бактерии се од најголема важност во процесот на фиксирање на N и за добивање на достапен N во почвите.

Неорганскиот азот (присутен како N_2 , NH_4^+ , NO_3^-) што се асимилира од живите организми најчесто се користи за синтеза на протеини, аминокиселини и нуклеински киселини. Како што микроорганизмите, коишто придонесуваат за конверзија на азотот во почвите, постепено изумираат, органскиот азот во почвите може да биде нападат од други микроорганизми што можат да го претворат органскиот азот во неоргански. Овој процес се нарекува *азотна минерализација*. Азотната минерализација започнува со т.н. амонификација, при што при аеробни услови и при соодветна pH вредност на почвите, амонификацијата е проследена со нитрификација преку следната секвенца:



Амонификацијата може да се изврши со помош на различни хетеротрофни организми, додека нитрификацијата може да се одвива само преку мал број на автотрофни бактерии. За да се одвива микробната оксидација на амониум јоните NH_4^+ до нитрити (NO_2^-), и на нитритите (NO_2^-) до нитрати (NO_3^-) потребен е кислород и овој процес може да се одвива само при аеробни услови. Оксидацијата на амониум (NH_4^+) до нитрити (NO_2^-) се одвива во присуство на микроорганизми од типот *Nitrosomonas*, *Nitrosolobus*, и *Nitrospira*, а оксидацијата на нитритите (NO_2^-) до нитрати (NO_3^-) се одвива во присуство на микроорганизми од родот *Nitrobacter*. Сите овие микроорганизми имаат потреба од слабо - кисела до неутрална средина на почвите. Во силно - киселите почви ($\text{pH} < 4.5$), процесот на нитрификација ќе биде блокиран.

Амониум јоните што се добиваат како резултат на распаѓање на органскиот азот со помош на микроорганизми (од уреата и амониумските (NH_4^+) ѓубрива, на пример) може да биде фиксиран од страна на почвите во кои односот песок/глина е 2:1. Во ваква форма, амонијачниот азот е заштитен од нитрификација и од промивање надвор од почвата. Но, во зависност од типот на глинената почва, тој азот може и понатаму да биде достапен за корените на растенијата.

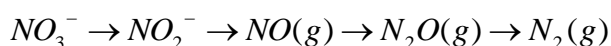
Азотот во форма на NH_4^+ е многу важен за исхраната на растенијата за варовничките почви. Концентрацијата на амониум јоните во почвените раствори е определена од следната рамнотежа:



При вредности на $\text{pH} < 6$, скоро и да не постои амонијак NH_3 присутен во почвите, и целиот азот е во форма на амониум јони. Меѓутоа, со зголемување на pH доаѓа до зголемување на депротонацијата на NH_4^+ јоните, и на тој начин се зголемува ризикот за испарување и губење на NH_3 (амонијакот, како што знаеме е гас). Според тоа, кај алкални почви и почви што содржат варовник, голем процент на азотот од почвите може да биде изгубен со негово претворање во амонијак и со испарувањето на амонијакот во атмосферата. Големи загуби на NH_3 може да се случат и кај почви каде што има аплицирано шталско ѓубриво, што обично има алкална вредност и pH поголемо од 8.00.

Амониум јоните и нитратните анјони NO_3^- обично се земаат од страна на корените на растенијата во големи количини. Доколку на почвите се одгледуваат интензивно растечки култури, тоа може да доведе до брзо осиромашување на почвите

со NO_3^- јони. Нитратните јони се доста мобилни во почвите, бидејќи тие тешко се апсорбираат на почвените честички и најчесто се во слободна состојба. Тоа значи дека нитратите може да бидат изгубени од почвата дури и од подлабоките слоеви на почва преку дождовите, или да бидат растворени во подземните води. Нитратите може да бидат загубени од почвите и под дејство на некои бактерии во анаеробни услови. Тоа се најчесто бактерии што можат да го користат кислородот присутен во структурата на NO_3^- јоните како акцептор за електрони во процесот на дишење. Притоа, нитратите се редуцираат до испарливи гасови како NO , N_2O , и $\text{N}_2(\text{g})$.



Овој процес се одвива најчесто во присуство на микроорганизми од родовите *Pseudomonas*, *Alcalignes*, *Azospirillum*, *Rhizobium* и *Tropionibacterium* и се нарекува *денитрификација* [1-3]. Процесот на денитрификација може да предизвика големи загуби на азот во почвите, а тоа најчесто се случува кај поплавените почви што се користат за одгледување на ориз, во кои имаме анаеробни услови. Загубите на нитратите NO_3^- преку промивање (растворање во дождовни води или со наводнување) или преку денитрификација може да се намали преку процес на блокирање на формирање на нитрити NO_2^- со додавање на инхибитори за процесите на нитрификација како што се соединенијата: Nitrapyrin (2-chloro-6-trichloromethylpyridine), AM (2-amino-4-chloro-6-trimethylpyrimidine) или terrazole (5-ethoxy-3-trichloromethyl-1,2,4-thiadizole). Постојат и некои природни соединенија што се јавуваат како инхибитори на процесите на нитрификација.

Најпознатите вакви соединенија се наоѓаат во семето на растението *Azadirachta indica*, кое е дрво што расте во тропски предели. Дел од органскиот азот од почвите може да биде конвертиран и складиран во доста стабилни органски форми. Азотот што го има во хуминските киселини тешко може да се минерализира (т.е. да се претвори во неоргански азот). Во најголем дел од почвите, хумусната фракција на азот е најголема и таа изнесува 80–90% од вкупната количина на почвен азот N. Овој азот е важен за структурата на почвата, но нема значење како резервна хранлива материја. Постои и т.н. хидролизабилен азот, т.е. азот присутен во соединенија што може да хидролизираат (да се разложат под дејство на вода) и да биде минерализиран (претворен во неоргански форми на азот како амониум или нитратен азот). Во таква форма, овој азот може да биде искористен како хранлива материја за растенијата.

Најважна фракција на азотот е таа што се наоѓа во биомасата на растенијата и оваа фракција опфаќа од 40–200 kg/ha. Тоа е само мал дел од вкупниот азот присутен во почвите, што може да изнесува од 2000–8000 kg/ha кај почвите во ораниците.

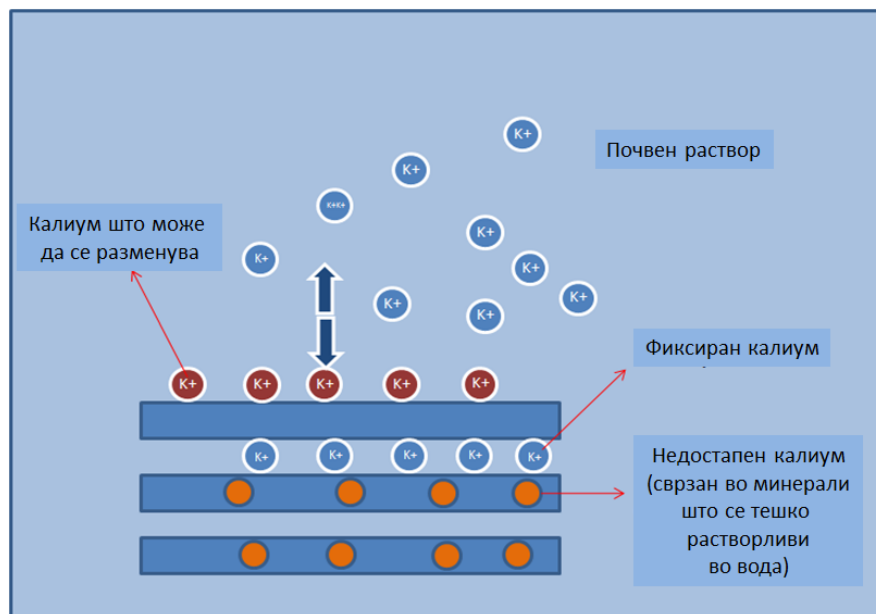
2.7. Достапност на хранливите материи од почвите за растенијата

2.7.1. Фактори и процеси што влијаат на достапноста на хранливите материи за растенијата

Како што можевме претходно да видиме, од вкупното количество на азот присутен во почвата, само многу мал дел е достапен за исхрана на растенијата.

Тоа не важи само за азотот, туку и за другите хранливи материи присутни во почвите. Така на пример, во почва што е богата со глина има просечно 200 000 kg K^+ на површина од 1 ha со дебелина достапна за корените од растенијата од околу 80–100 cm.

Но, од оваа огромна количина на калиум само околу 1% е достапен за корените на растенијата (слика 9).



Слика 9. Форми на калиум што се присутни во почвите и почвените раствори

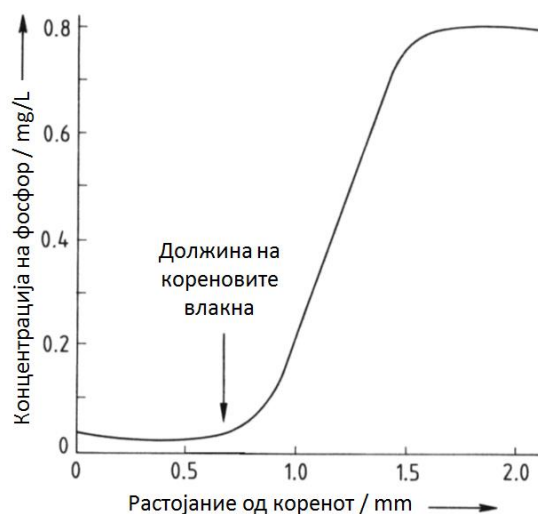
Достапноста на хранливите материи од почвата зависи од голем број физички, хемиски и биолошки фактори. Така на пример, младите корени од растенијата што директно се развиваат во почвата доаѓаат во контакт со мала количина на макrohrанливи материи, што е само мал процент од вкупната потребна содржина на неопходни хранливи материи. Најголем дел од неопходните хранливи материи за растенијата што се присутни во почвата (NO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) мора да бидат

транспортирани од почвата кон корените на растенијата. Овој транспорт од почвата кон корените на растенијата може да се одвива или преку протокот на маса што доаѓа заедно со водата присутна во почвата, или пак преку процеси на дифузија.

Процесот на транспорт на маса преку водата зависи во голема мерка од содржината на вода во почвите. Кога имаме нула транспирација (100% релативна влажност при врнежливо време) тогаш и протокот на маса од хранливи материи е нула, бидејќи не постојат услови за движење на водата во ваков случај. Протокот на маса на водата е основен растворувач на хранливи материи и затоа игра важна улога при транспортот на хранливите материи од почвата до растенијата (пр. Ca^{2+} , Mg^{2+} , но и на нитрати (NO_3^-)).

Хранливите материи, што ги земаат растенијата во големи количини преку коренот (K^+ , NH_4^+ ; NO_3^- , фосфатите) и што се застапени во релативно ниска концентрација во почвените раствори, најчесто се транспортираат со *дифузија*. Кога растението преку корените ќе земе одредени хранливи материи од почвата, тогаш концентрацијата на тие хранливи материи на површината од почвата што се наоѓа до корените на растението се намалува. Притоа се формира *концентрациски градиент*, што предизвикува дополнителен флуks на хранливи материи од соседните делови на почвите (каде што концентрацијата на соодветните хранливи материи е поголема) кон деловите на почвите каде што концентрацијата на хранливите материи се намалила (т.е. кон корените на растенијата). Овој процес се нарекува дифузија. Корените на тој начин функционираат како средство за апсорпција на хранливите материи од почвата.

Осиромашувањето на почвите со хранливи материи по пат на дифузија е прикажано на слика 10 (за случајот кога фосфатите се хранливи материи присутни во почвата). Концентрацијата на фосфати и на K^+ јони во почвените раствори што се блиску до површината на корените од растенијата може да биде многу мала, дури и до $1\ \mu\text{M}$, додека концентрацијата на овие материи во другите делови на почвениот раствор може да биде значително голема и да изнесува од 50 до $300\ \mu\text{M}$ (микромолови) за фосфатите и од 500 до $1000\ \mu\text{M}$ (микромолови) за K^+ јоните. Притоа, апликацијата на вештачки ѓубрива врз почвата ќе доведе до зголемување на концентрацијата на хранливи материи во почвата, а ќе се зголеми и концентрацискиот градиент што е движечка сила за транспорт на хранливите материи од почвата кон корените на растенијата. Според тоа, нивото на концентрација на хранливите материи во почвените раствори е важен фактор за достапноста на хранливите материи, од почвата за растенијата.



Слика 10. Профил на осиромашување на почвата со фосфати околу корените на растенијата. Концентрацијата на фосфор во почвениот раствор е прикажана како функција од растојанието до површината на коренот [5].

Дифузијата, како и протокот на маса на хранливи материи во почвите во голема мера зависат од содржината на влага во почвата. Колку е почвата посиромашна со влага, толку е потежок транспортот на хранливи материи од почвата до корените на растенијата. Друг важен фактор за достапноста на хранливите материи од почвата за корените на растенијата е т.н. *капацитет за хранливи материи на почвите*. Овој фактор е многу важен за фосфатите, за калиумот (K^+), и за (амониум) NH_4^+ јоните. Под терминот *капацитет за хранливи материи* се подразбира *способноста на почвата да ја задржи константна концентрацијата на хранливи материи во почвениот раствор*. Во почвите со добар капацитет за пуферирање на хранливи материи, содржината на хранливи материи што се земаат од почвениот раствор од страна на корените на растенијата може да се надополни со десорпција на тие хранливи материи од околината, на пример преку процесот на размена на катјони.

Најважен биолошки фактор за достапноста на хранливите материи од почвата е големината на корените од растенијата. Бидејќи само почвениот волумен што се наоѓа околу корените на растенијата може да биде искористен како извор на хранливи материи од страна на растенијата. За фосфатите на пример, зоната на осиромашување со фосфати се протега само неколку милиметри од површината на корените, и дебелината на таа зона зависи од должината на влакненцата на корените, како што може да се види од слика 10.

За K^+ и NH_4^+ јоните зоната на осиромашување на почвата со овие материи околу корените е поширока и таа изнесува од 1–4 cm од површината на корените на растенијата. Според тоа, масата, должината и содржината на влакненца на корените се фактори што се од голема важност за волуменот од почва што може да биде искористен за исхрана на растенијата. Корените од растенијата лачат органски материи како што се органски киселини и шеќери од кои се хранат бактериите. Како резултат на овие процеси, колониите на бактерии во ризосферата (волуменот на почва околу коренот) е со многу поголема густина отколку во деловите на почвите што се подалеку од корените. Овие бактерии се вклучени во процесите на трансформирање на азотот од една форма во друга. Испуштањето на протони (H^+ јони) од корените кон почвата влијае врз активноста на бактериските колонии што се присутни во ризосферата, како и на растворањето на калциум фосфатите и на процесите на катјонска размена. Вкупната содржина на размена на протони помеѓу корените и почвата зависи во голема мерка од типот на азотни извори.

Така на пример, доколку се користат хранливи материи врз база на амониум јони, тогаш доаѓа до испуштање на голема концентрација на H^+ јони, додека доколку хранливите материи се врз база на нитрати, тогаш доаѓа до испуштање на OH^- или на HCO_3^- јони.

Мешункастите растенија што живеат и се развиваат во симбиоза (заедно) со бактериите од типот на *Rhizobium* се познати како растенија што испуштаат голема количина на H^+ јони преку корените, и притоа имаат силно влијание врз закиселувањето на почвите. Недостатокот на хранливи материи во почвите, на пример недостатокот на фосфати или на Fe, може исто така да придонесе за исфрлање на H^+ од корените кон почвата. На тој начин може да се случи растворање на оксидите на железо и на калциум фосфатните соли од почвата. Испуштањето на авенинска киселина и на мугинеинска киселина од страна на корените на растенијата е од голема важност за мобилноста на Fe во ризосферата.

Растењето на растенијата може да се зголеми и преку инфекција со габи од типот Mycorrhizal, што може да доведе до зголемување на содржината на хранливи материи што се земаат од страна на растенијата, а тоа се случува поради зголемување на ефективната површина на корените, или поради испуштањето на ектоензими или хелатирачки компоненти. Покрај тоа, габите од фамилијата Mycorrhizal можат да ги заштитат корените од почвени патогени микроорганизми, и на тој начин придонесуваат за зголемување на растот на растенијата преку зголемена исхрана од

почвата. Овие процеси се особено важни за исхраната на растенијата со тешко подвижни хранливи материи како што се фосфатите. Познато е дека габите од типот *Nurphae* го апсорбираат фосфорот и го трансферираат во растението домаќин.

2.8. Определување на содржината на достапни хранливи материи во почвите

Содржината на достапни хранливи материи може да се определи преку анализи на растенијата, или преку анализа на почвите. Врз основа на анализи на растенијата, за содржината на хранливи материи во даден орган (и при дадена физиолошка состојба) може да го одреди хранливиот статус на растението, а според тоа и содржината на хранливи материи во почвата. Вакви анализи на растителните материјали се типични за житариците, потоа за овошни дрва и за шумски дрва.

Кога се прави *анализа на почвата*, почвените примероци се екстрахираат со специјални растворувачи. Притоа, содржината на хранливи материи што се определува во екстрактот од почвите го прикажува нивото (содржината) на хранливи материи во почвата. Денес постојат голем број на почвени растворувачи што се употребуваат за екстракција на хранливите материи во почвите. Така на пример, денес како растворувач се употребува двојниот лактатен метод (екстрактант со двојна содржина на млечна киселина) како и методот со примена на калциум ацетат, што се употребува за определување на содржините на достапен К и Р во почвите. Во САД, за екстракција на достапните фосфати се употребува методата на Olsen (екстракција со амониум флуорид и хлороводородна киселина $\text{NH}_4\text{F} + \text{HCl}$). Јонските изменувачи (системи што можат да разменуваат јони со околината) се доста погодни како материјали за определување на хранливите материи во почвите. Од посебен интерес при анализите е определувањето на достапниот азот во почвите во периодот на рана пролет, пред да почне да се извршува ѓубрење на посевите.

Неорганскиот азот N (во форма на нитрати- NO_3^- или амониум- NH_4^+) се екстрахира со помош на воден раствор од калциум хлорид- CaCl_2 или со воден раствор на калиум сулфат- K_2SO_4 . Оваа техника, позната уште и како „Nmin метода“, дава доста добри резултати во поглед на содржината на директно достапен азот. Меѓутоа, со оваа метода не може да се определи азотот што лесно се минерализира во почвите, а тој дел од азотот е доста битен за развојот на растенијата.

Методата со т.н. електро-ултрафилтрација може да се користи за определување на достапни хранливи материи во почвите. Кај оваа метода се употребува електрично поле за да се раздвојат хранливите материи од почвената суспензија. Со оваа метода

може да се екстрахираат најголем дел од хранливите материи. Предноста на оваа метода е тоа што покрај неорганскиот азот, може да се екстрахира и органскиот минералниот азот.

Во последниве 10-тина години, сулфурот (S) предизвикува голем интерес како хранлив материјал за растенијата. Развиени се голем број на постапки за определување на содржината на достапен сулфур во почвите. Овие постапки најчесто вклучуваат екстракција на сулфурот со вода, или со некои соли и киселини, и последователна минерализација на сулфурот (претворање во неоргански соединенија) со инкубација. Зависностите помеѓу резултатите од анализата на почвите и резултатите од влијанието на вештачките ѓубрива врз развојот на растенијата не се секогаш позитивни. Тоа е така бидејќи врз развојот на растенијата влијаат и голем број на други фактори како што се: морфологијата на корените, влажноста на почвите, содржината на глина во почвите, и сл. Овие фактори мора да се земат предвид кога се интерпретираат резултатите од почвените анализи. Методите за анализа на хранливите елементи детално се претставени во посебно поглавје во оваа книга.

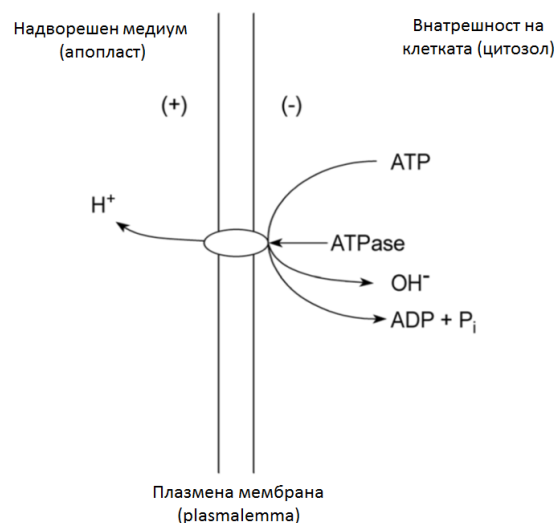
2.9. Физиологија при исхраната на растенијата

2.9.1. Земање на хранливи материи и пренос на хранливите материи во растенијата

Кислородот (O) и јаглеродниот диоксид (CO₂) се гасови неопходни за развојот на растенијата, и тие најчесто се земаат преку надземните делови од растенијата што се наоѓаат над почвата. Транспортот на овие гасови во клетките на растенијата се одвива преку дифузија. За влезот на овие гасови во растението најголема важност имаат стомите (отвори на листовите). Водата и другите хранливи материи растенијата главно ги апсорбираат од почвениот раствор преку корените.

Брзината со која се земаат хранливите материи (нутриентите) се зголемува со зголемување на концентрацијата на дадена хранлива материја во почвениот раствор. При многу високи концентрации на нутриентите, брзината на нивно земање од страна на растенијата е константна. Нутриентите во почвата се главно присутни во јонска форма (значи како јони, а не како атоми!), и нивниот транспорт од почвениот раствор преку коренот до ткивата на растенијата најчесто се одвива со дифузија. Притоа, надворешната плазмена мембрана на клетките (plasmalemma-та) претставува главна пречка за процесот на дифузија [6]. Транспортот на хранливите материи преку

плазмената мембрана (преку „бариерата“) не се одвива преку дифузија, туку е поврзан со компоненти што го помагаат тој транспорт, а се сместени во плазмената мембрана. Така на пример, концентрацијата на калиум (K^+) јоните внатре во клетката (во цитоплазмата) може да биде поголема за 100 до 1000 пати од концентрацијата на K^+ јоните во почвениот раствор. Земањето на хранливите материи е иницирано преку ензим што се наоѓа во плазмената мембрана и се нарекува АТР-аза (или АТР хидролаза). Супстрат на овој ензим е аденозин трифосфат-АТР. Хидролизата (разложувањето) на АТР под дејство на ензимот АТР-аза доведува до разложување на водата (H_2O) на H^+ и OH^- јони. Од овие јони, OH^- јоните остануваат во цитизолот на клетката, додека H^+ јоните се исфрлаат во надворешниот медиум (Слика 11).



Слика 11. Шема на ензимот АТР-аза што се наоѓа во плазмалемата. Овој ензим врши хидролиза на АТР при што испумпува H^+ јони во апопластот (протонска пумпа) [6]

На овој начин се креира еден т.н. *електричен потенцијал* помеѓу двете страни од мембрана. Притоа, електричниот потенцијал формиран на ваков начин може да се опише со следната равенка:

$$E = -60\Delta pH + \Delta\phi \quad \phi \text{ е ознака за потенцијалот на трансфер на даден јон}$$

Во горната равенка со E е означен електричниот потенцијал што постои на двете страни од мембраната и тој е движечка сила за трансферот на јоните преку мембраната.

Кога катјони (позитивно наелектризирани атоми или атомски групи) се наоѓаат до мембраната, тие ќе бидат привлечени од цитозолот, бидејќи цитозолот е главно негативно наелектризиран поради присуството на голема концентрација на анјони. Но, бидејќи мембраната на плазмата е липофилна бариера (т.е. медиум што не сака вода),

влезот на катјоните не може да се одвива така лесно. За премин на катјоните преку мембраната потребно е да се случи (најчесто) нивно поврзување со некои соединенија што се наоѓаат во мембраната, и што ќе го олеснат нивниот трансфер преку мембраната.

Досега многу малку се знае за тоа кои се тие супстанции што го олеснуваат транспортот на катјоните преку мембраните, а се претпоставува дека вакви супстанции т.н. јонофори што го олеснуваат катјонскиот трансфер преку плазмените мембрани се valinomycin, nonactin, и gramicidin. Овие супстанции се полипептиди што имаат селективно својство да поврзуваат катјони и да го олеснат нивниот трансфер преку плазмената мембрана. Ваков начин на транспорт на катјони е прикажан на слика 12. Овие јонофори се доста липофилни супстанции (тешко растворливи во вода), и поради тоа тие лесно се движат низ мембраната на клетките каде што се сместени (мембраната е исто така доста липофилна и се состои главно од липиди). Кога ваков јонофор ќе се најде на надворешната страна од мембраната, тој може да се поврзе со даден катјон, пример со K^+ . На тој начин се формира комплекс помеѓу јонофорот и катјонот, и овој комплекс дифундира до внатрешната страна од мембраната, каде што потоа доаѓа до испуштање на K^+ јоните во цитозолот. Испуштањето и врзувањето на K^+ јоните зависи од електрохемискиот потенцијал на двете страни од мембраната. Така, кога имаме високи концентрации на K^+ јони и вкупен позитивен полнеж на местото каде што K^+ јоните се поврзуваат со јонофорите, тогаш фаворизиран е процесот на врзување на K^+ јоните со јонофорот.

Спротивно, кога има ниска концентрација на K^+ јоните и вишок на негативен полнеж во средината, тогаш доаѓа до испуштање на K^+ јоните. Вкупната брзина на трансфер на јони ќе биде нула тогаш кога ќе се постигне електрохемиска рамнотежа, што е прикажана со т.н. Нернстовата равенка:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln(c_0 / c_i)$$

E = електрична потенцијална разлика помеѓу двете страни од мембраната;

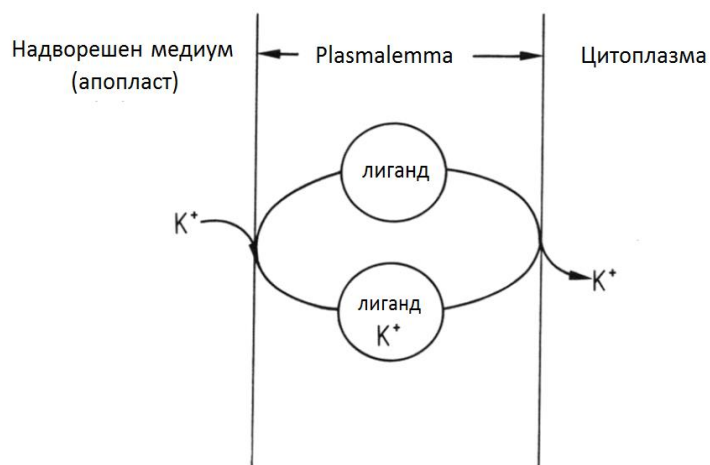
E^0 = стандарден потенцијал на трансфер на даден катјон;

F = Фарадеева константа;

z = полнеж на катјонот (1+, 2+, 3+ и сл.);

c_0 = концентрација на катјоните (што се трансферираат) во надворешниот раствор;

c_i = концентрација на катјоните (што се трансферираат) во внатрешниот расвор (во цитозолот).



Слика 12. Шема на „олеснет“ транспорт на јони од K^+ преку плазмената мембрана [6]

Транспортот на анјони во клетките на растенијата (NO_3^- , $H_2PO_4^-$) се претпоставува дека е овозможен од АТР-ази што се наоѓаат во плазмалемата.

Анјоните најверојатно формираат протонирани комплекси (позитивно наелектризирани) со некои јонофори на надворешната страна од мембраната, и притоа селективно се трансферираат преку плазмената мембрана. Бидејќи овие комплекси на анјоните со јонофорите имаат вкупен позитивен полнеж, електрохемиската разлика на потенцијалите помеѓу двете страни од мембраните е движечка сила за трансферот на анјоните. Притоа, јоните што се апсорбирани на површината од корените ќе бидат преместени преку цитоплазмата кон централниот цилиндер, каде ќе бидат потоа испуштени во ксилемот. Процесот на секреција на јоните во ксилемот сè уште не е целосно разјаснет. Преку ксилемот, јоните се транспортираат до горните делови на растенијата со помош на транспиративната струја. Потоа, преку васкуларниот систем овие јони се дистрибуираат кон големите и малите венски системи на листовите, од каде потоа тие дифундираат кон порите и кон внатрешниот целуларен простор на клетките (апопластот). Транспортот од апопластот преку плазмената мембрана кон цитоплазмата на клетките од листовите е процес што е аналоген на земањето на хранливите материи од страна на клетките на корените. Некои хранливи материи како N, P, K, и Mg, (но не Fe и Ca) може да бидат пренесени и во насока спротивна на транспирациската струја, а тоа може да се одвива преку ткивата на флоемот. Ваквите хранливи материи значи можат да се транспортираат од горните делови на растенијата кон корените, т.е. од младите кон старите листови.

2.9.2. Влијание на исхраната врз растот и развојот, приносот и квалитетот на растенијата

Меристемскиот (делбен) развој на растенијата има потреба од хранливи материи и тоа: азот N и фосфор P се потребни за синтеза на протеини и нуклеински киселини, калиум (K) и магнезиум (Mg) се неопходни за активација на ензимите и за одржување на мембранскиот потенцијал, а другите хранливи материи се важни за голем број дополнителни витални процеси. Неопходните количини од различни хранливи материи се разликуваат, но за развојот и растот на растенијата главни хранливи компоненти се N, K, и P, а во некои случаи магнезиум (Mg) и калциум (Ca).

Брзината на растот на растенијата е контролирана од хранливата материја што има најмала достапност (т.н. Liebig-ов закон за минимум). Доколку на почвата се аплицира еднаков ваков нутриент, тогаш доаѓа до забрзано растење на растението. Растењето на дадено растение со додавање на даден неопходен нутриент не е линеарно, туку при определено време доаѓа до заситување (стагнација на растењето) како што е покажано на слика 13.

Притоа, приносот од дадено растение како функција од апликацијата на вештачко ѓубриво што го содржи неопходниот нутриент е прикажан на кривата на слика 13. Кривата на соодветната зависност се нарекува *Mitscherlich-ова крива* бидејќи Mitscherlich ги има екстензивно испитувано овие меѓусебни зависности помеѓу приносите и количината на вештачки ѓубрива што се аплицира врз почвите. Оваа крива на слика 13 може да се опише со следната равенка:

$$\log(A - y) = \log(A - cx) \quad \text{каде што}$$

A - максимален принос;

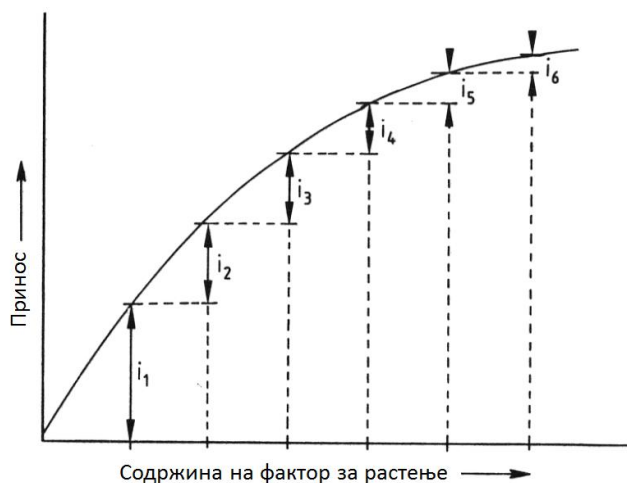
y - добиен принос;

x - фактор на растење, (поврзан со аплицираната количина на вештачко ѓубриво);

c - константа.

Термот (A-y) од горната равенка во суштина го претставува зголемувањето што е потребно за да се добие максимален принос. Овој инкремент станува се помал како што факторот на растење- x се зголемува. Овој фактор на растење зависи од хранливите материи за растенијата (вклучувајќи го и CO₂), и од интензитетот на светлината и температурата. Растењето и метаболитичките процеси во ткивата на

растенијата зависат не само од брзината со која растенијата се снабдуваат со хранливи материи, туку и од односот со кој хранливите материи се доставуваат до растенијата.



Слика 13. Mitscherlic-ева крива; Изглед на кривата на принос со намалување на инкрементот (i) за секој единечен фактор на растење [6]

Така, доколку снабдувањето со N е релативно големо споредено со снабдувањето со другите нутриенти, тогаш ќе се промовира главно синтезата на соединенијата што содржат азот (а тоа се аминокиселините и протеините). Овој ефект може да биде позитивен за синтезата на протеини во зрната на житариците, и на тој начин ќе се подобри нутриционистичката вредност на житариците, како и квалитетот за нивна преработка (печење). Меѓутоа, кај другите растенија како што се житариците за добивање на слад (јачменот) потребно е да има ниска содржина на протеини и висока содржина на скроб (полисахариди). Во ваков случај, големите содржини на азот што растенијата би ги примале преку почвата би довеле до лош квалитет на јачменот. Слична е ситуацијата и со шеќерната репка, чијшто состав треба да биде богат со шеќер, а посиромашен со протеини и аминокиселини.

Релативно големото снабдување на растенијата со N придонесува и за зголемена синтеза на витамини од групата на витамин B како и за синтезата на каротеноиди во зелените ткива на растенијата, но има негативен ефект врз синтезата на витаминот C.

Високите количини на N можат да ја зголемат и осетливоста на листовите и стеблата кон нападите на некои габи. Фосфатите и посебно калиум (K^+) јоните имаат позитивен ефект врз енергетскиот статус на растенијата. Притоа, големото снабдување на растенијата со овие хранливи материи ќе промовира синтеза на јаглехидрати, и ќе придонесе за зајакнување на сидовите на клетките, што ќе им помогне на растенијата во нивна заштита од габични напади.

2.10. Биланс на хранливи материи

2.10.1. Приноси и губитоци на хранливи нутриенти

Со цел да се одржи нивото на достапни нутриенти во почвата, неопходно е постојано надополнување на количините на хранливи материи што на каков било начин се потрошени (изгубени) од почвите. Хранливите материи од почвите може да бидат потрошени на различни начини: преку жетвата на растенијата што се одгледуваат на соодветните почви, преку трансформација на нутриентите во нерастворливи форми што ќе бидат недостапни за растенијата, преку промивање со врнежи или преку испарување. Надополнување (прилив) на нутриентите во почвите може да се обезбеди преку дополнително ѓубрење, преку врнежите, преку микробското разложување и фиксацијата на азотот, или преку распаѓање (дисоцијација) на тешко растворливите соединенија присутни во почвите.

Во најголем дел од почвите, со распаѓањето на тешко растворливите соединенија (минералите) од почвите може да се добијат само нутриентите што во мали количини им се потребни на растенијата, а тоа се Fe, Mn, Cu, Zn, Mo, и B. Младите почви што се богати со минерали може (при нивното распаѓање) да придонесат кон збогатување на почвите со Mg, K и со фосфати. Општо гледано, придонесот на нутриенти добиени со распаѓање на тешко растворливите минерали е значителен кога приносот на растенијата е помал.

Сулфурот е еден од елементите што е неопходен за развојот на растенијата, кога е присутен во мали количини. До средината на 80-тите години од минатиот век, количините на сулфур што биле неопходни за растенијата во најголема мера се обезбедувале преку сулфур диоксидот SO_2 што бил присутен во атмосферата. Меѓутоа, во последните 30-тина години, се зголемувањето на свеста поради се поизразените проблеми од глобалното затоплување се воведоа еколошки стандарди, поради што количините на SO_2 во атмосферата значително се намалија. Со редукцијата на количините на сулфур што доаѓаат преку атмосферските дождови, и со забраната за употреба на вештачки ѓубрива збогатени со сулфур, се зголемува и потребата за дополнително збогатување на почвите со сулфур. Овој проблем е поактуелен во развиените земји, каде што емисијата на сулфур диоксид е значително намалена, а вештачките ѓубрива и фунгицидите што содржат сулфур не се дозволени.

Количините на нутриенти што се изнесуваат од почвите од страна на растенијата зависат од типот на растенијата што се одгледуваат, како и од висината на приносот. За груба пресметка за потребните нутриенти кај житариците може да се земат следните податоци:

1 t житарици содржи:

20–25 kg N; 5 kg K; 4 kg P

1 t на сува маса од растенијата (листови, стебла) содржи:

15–30 kg N; 15–30 kg K; 2–4 kg P

1 t од корени (од репка) содржи:

1.5–3 kg N; 4–5 kg K; 0.3–0.6 kg P

Загубата на хранливи материи од почвата се случува секогаш кога растенијата ќе се отстранат од полето (после жетвата). Така на пример, ако се жнеат само зрната, додека стеблата остануваат на полето (на нивите), тогаш ќе има загуба само на хранливите материи што се содржат во зрната. Голема содржина на нутриенти може да се изгубат и преку процесите на испирање со атмосферските дождови. Содржината на нутриенти што може да се потроши од почвите зависи од климатските услови, како и од својствата и составот на почвата. Во Централна Европа, каде што има просечна количина на дождови од околу 700 mm/m², околу 25–50 % од дождовите поминуваат низ почвениот профил до дебелина > 1 m. Притоа, нутриентите што се растворени во овие слоеви најчесто се губат од почвите. Во табела 6 се прикажани максималните и минималните содржини на изгубени хранливи материи [7]. Резултатите се добиени со експерименти направени во период од 8 години. Општо гледано, брзината на испирање на хранливите материи од обработливиот (хоризонтален) слој почва е поголема колку што е помала содржината на глина во почвите.

Големо испирање на хранливи материи има кај необработени почви, додека кај почвите кои се обработуваат постојано процентот на испирање на хранливи материи преку дождовите е далеку помал. Притоа, треба да се нагласи дека фосфатите тешко се испираат и тие остануваат во почвите (тоа е така бидејќи фосфатните соли се тешко растворливи во вода). Испирањето на хранливите материи од почвите најчесто се случува во периоди кога има монсуни (во Азија) или големи количини на дождови во текот на годината. При услови на големи количини на дождови може да дојде до испирање и на нутриентите што се присутни во стрништата, сламата, корените и листовите од растенијата.

Табела 6. Количини на изгубени хранливи материи на годишно ниво по хектар [7]

Тип на почва	Хранлив елемент/ kg ha ⁻¹ на годишно ниво			
	N	K	Ca	Mg
Песочна	12-52	7-17	110-300	17-34
Песочна иловица	0-27	0-14	0-242	0-37
Иловица	9-44	3-8	21-176	9-61
Глина	5-44	3-8	72-341	10-54

Загубите на хранливи материи преку испарување се важни кај азотот, кој може да биде изгубен доколку дојде до испарување на NH₃, N₂, и N₂O. Загубите на хранливи материи со нивно претворање во тешко растворливи (недостапни за растенијата) форми е релевантно кај фосфатите и во некои случаи кај јоните на K⁺.

2.10.2. Алтернативни начини на исхрана на растенијата

Денес во пракса често ги слушаме изразите „еколошко земјоделство“ и „биолошко земјоделство“. Овие изрази се употребуваат како синоними за „органското земјоделство“. Еден од најважните пристапи во органското земјоделство е т.н. мешан фармерски систем, што подразбира употреба на затворен циклус на нутриенти. Во поглед на исхраната на растенијата, овој систем може да се карактеризира преку следниве принципи: - Затворениот систем подразбира употреба на органска материја за исхрана што доаѓа од шталскиот отпад од животните; употреба на гној како ѓубриво; употреба на слабо растворливи минерали на P; доколку е неопходно, тогаш да се употребуваат ѓубрива на база на K што не се во форма на хлориди. Покрај азотот, што се внесува преку шталското ѓубриво, азотот што е симбиотички врзан во почвата е главен извор на азот за растенијата. Од овие причини, фиксацијата на N₂ од страна на легуминозните растенија е од голема важност; не се употребуваат вештачки (синтетички) ѓубрива. Во органското земјоделство најчесто се употребуваат ограничени количини на нутриенти. За таа цел, мора добро да се менаџира процесот на добивање на нутриенти (преку содржината на шталски ѓубрива што се добиваат од изметот на животните), и постојано да се контролира содржината на хранливи материи во почвите.

3. ВЕШТАЧКИ ЃУБРИВА КАКО ИЗВОРИ НА ХРАНЛИВИ МАТЕРИИ

Стандардните вештачки (синтетички) ѓубрива ги вклучуваат продуктите што се употребуваат во големи количини во целиот свет. Без овие ѓубрива не може да се замисли современото земјоделско производство. Вештачките ѓубрива може да се класифицираат на *цврсти и течни ѓубрива* [1].

3.1. Цврсти ѓубрива

Цврстите ѓубрива се најраспространета група на ѓубрива во светот. Во Германија, на пример, неопходниот азот за растенијата се обезбедува преку апликација на околу 83.5 % ѓубрива во цврста форма, додека во САД тој удел изнесува 44 %. Фосфатите и калиумот главно се аплицираат во форма на цврсти ѓубрива. Цврстите ѓубрива може да бидат во форма на гранули, во форма на стопена цврста маса или во форма на таблети. Цврстите ѓубрива се делат на еднокомпонентни и повеќекомпонентни цврсти ѓубрива.

3.1.1. Еднокомпонентни цврсти ѓубрива

Еднокомпонентните цврсти ѓубрива содржат само една хранлива материја. Така на пример „уреата“ (тип на азотно ѓубриво) содржи само азот како хранлив елемент, суперфосфатот (P_2O_5) содржи само фосфор и сл. Некои типови на еднокомпонентни цврсти азотни ѓубрива се дадени во табела 7.

3.1.2. Повеќекомпонентни цврсти ѓубрива

Повеќекомпонентните цврсти ѓубрива содржат две или повеќе хранливи материи во својот состав. Овие ѓубрива се делат на мешани и комплексни цврсти ѓубрива. Мешаните цврсти ѓубрива се добиваат со механичко мешање на одделни ѓубрива, при што не доаѓа до хемиска реакција меѓу компонентите што се мешаат. Комплексните ѓубрива, пак, се добиваат со мешање на две или повеќе компоненти што реагираат хемиски.

Постојат повеќе начини на добивање на комплексни вештачки ѓубрива. Еден важен процес е т.н. „Odda постапка“, при што фосфатните минерали се третираат и дигестираат со азотна киселина. Друг важен процес за добивање на вештачки ѓубрива се базира на фосфатни минерали со сулфурна киселина. За добивање на т.н. NPK (азот-фосфор-калиум) вештачките ѓубрива, се употребува метода на додавање на калиумови соли во определена количина на арско ѓубре. Притоа може, во смесата да се

додадат и магнезиумови соли или микрохранливи елементи како селен (Se) и молибден (Mo).

Табела 7. Некои поважни типови и состав на вештачки ѓубрива [11]

Тип на азотни ѓубрива	Производство, главни компоненти	Масен удел/ %	Забелешки
Калциум нитрат [13477-34-4]	синтетичко	15,5 % $N(Ca(NO_3)_2, NH_4N)$, max. 1,5 %	брзо делува, погоден за специјални житарици
Натриум нитрат [7631-99-4]	синтетичко	16 % $N(NaNO_3)$	брзо делува, погоден за специјални житарици
Чилска шалитра	се добива од натриум нитрат	≥ 15 % N	брзо делува, погоден за сите житарици
Амониум нитрат [6484-52-2]	синтетичко, може да содржи адитиви, калциум сулфат, доломит...	34 % $N(NH_4NO_3)$	брзо делува, погоден за специјални житарици
Калциум амониум нитрат (KAN)	синтетичко, може да содржи адитиви, доломит...	26-28 % N, ≥ 2 % $CaCO_3$	има способност за брзо и споро делување, погоден за разни култури
Амониум сулфат нитрат (ASN)	синтетичко	26 % N $(NH_4NO_3^+, (NH_4)_2SO_4), \geq 5\% NO_3^- N$	има способност за брзо и споро делување, погоден за разни култури
Магнезиум амониум нитрат	синтетичко, магнезиум нитрат може да содржи адитиви	20 % $N(NH_4NO_3)$	за култури на кои им треба магнезиум
Амониум сулфат [7783-20-2]	синтетичко, спореден продукт	≥ 6 % $NO_3^- N$, 5 % MgO , 21 % $N((NH_4)_2SO_4)$	споро делува, за варовнички почви
Амониум хлорид [12125-02-9]	синтетичко	≥ 25 % $N(NH_4Cl)$	погоден за ориз во Јапонија
Уреа [57-13-6]	синтетичко	46 % $N(CO(NH_2)_2)$ биурет $\leq 1,2$ %	соодветно ѓубриво за фолијарни апликации, лесно испарливо ѓубриво
Калциум цијанамид [156-62-7]	синтетичко	20-22 % N	споро делува, за контрола на нитрификација на плевели
Дицијандиамид [461-58-5]	синтетичко		инхибитор на нитрификацијата, адитив во шталски ѓубр.

Треба да се нагласи дека од **фосфорните ѓубрива** најпознати се „суперфосфатот“ и „тројниот суперфосфат“ (се користат за сите типови почви), а од **калиумовите вештачки ѓубрива** најпознати се т.н. „калиумова поташа“, калиум хлоридот и калиум сулфат збогатен со магнезиум.

3.1.3. NPK вештачки ѓубрива

NPK ѓубривата се едни од најупотребуваните ѓубрива во земјоделието и тие мора да содржат најмалку 3% N плус 5% P_2O_5 плус 5% K_2O или најмалку 13% вкупни хранливи материи. Најчесто овие ѓубрива доаѓаат комерцијално во следниве односи:

(N- P_2O_5 - K_2O , секој изразен во масени (тежински) проценти %)

- Во однос на хранливи елементи 1:1 :1

15–15–15; 16–16–16; или 17–17–17

- Во однос на хранливи елементи 1:2:3 и 1:1.5:2

5–10–15, 6–12–18, 10–15–20

- Во однос на хранливи елементи 1:1:1.5 – 1.7

13–13–21, 14–14–20, 12–12–17

- Во однос на хранливи елементи 3:1:1 или 2:1:1

24–8–8, 20–10–10

- NPK ѓубрива со мал процент на фосфати

15–5–20, 15–9–15

Доколку кај податоците за составот на ѓубрето се дадени и дополнителни бројки, тогаш *четвртата бројка* најчесто се однесува на *магнезиум оксид* MgO , додека *петтата бројка* се однесува на *сулфур* S, изразени во *масени проценти*. Содржината на микронутриенти често пати е запишана на декларацијата на вештачките ѓубрива. Во некои земји содржината во ѓубривата се изразува преку масени проценти на елементите, а не на нивните оксиди.

NPK ѓубривата имаат предност во однос на другите ѓубрива, затоа што тие можат едноставно да се аплицираат, а притоа сите нутриенти што се застапени во овие ѓубрива може да се распределат врз почвата одеднаш. Кога овие ѓубрива се комплексни, тогаш секоја гранула треба да има ист состав. Азотот кај NPK ѓубривата е

застапен во форма на амониум катјон (NH_4^+) или како нитратен анјон (NO_3^-) во скоро идентични делови.

Фосфатите се соли што се од 30–90% растворливи во вода, додека останатиот дел се раствора во раствор на лимонска киселина.

Калиумот кај NPK ѓубривата е најчесто присутен во форма на хлориди, додека во форма на сулфати се користи само за растенија што се осетливи на хлориди. Многу често гранулираните ѓубрива се разликуваат во големината на гранулите, а кога се пакувани може да дојде до агрегација (згрутчување) на гранулите. Поради тоа, овие продукти треба да се пакуваат многу внимателно, при константна влажност на воздухот, при што треба да се внимава гранулите да бидат со слична големина. NPK ѓубривата што имаат многу хетерогена грануларна структура не го искажуваат целосно дејството, и голем дел од хранливите материи во нив нема да можат да бидат искористени од страна на растенијата.

NP ѓубрива. Минималната содржина на NP (азот-фосфор) ѓубривата треба да изнесува 3 % N и 5 % P_2O_5 , или најмалку 8 % вкупна количина на хранливи материи. Најчесто овие ѓубрива стигнуваат комерцијално во следните односи 20–20; 22–22; 26–14; 11–52; 16–48; и 18–46. Овие ѓубрива се погодни за аплицирање врз почви што се богати со калиум.

NK ѓубрива. Минималната содржина на NK (азот-калиум) ѓубривата треба да изнесува 3 % N и 5 % K_2O или најмалку 8 % вкупна количина на хранливи материи.

Овие ѓубрива се погодни за аплицирање врз почви што се богати со фосфати.

PK ѓубрива. Во групата на PK (фосфор-калиум) ѓубривата можни се сите комбинации на чисти фосфатни и калиумови компоненти што се дадени во табела 7. Најчесто овие единечни материјали, од кои се составени PK ѓубривата прво се мелат и се гранулираат, при што се добива прилично хомогена смеса. Овие ѓубрива треба да содржат најмалку 5 % P_2O_5 , 5 % K_2O , или најмалку 10 % од вкупни хранливи материи. Во ваквите ѓубрива најчесто се додаваат магнезиум или бор како микрохранливи елементи.

3.1.4. Варовни ѓубрива

Во групата на цврсти вештачки ѓубрива спаѓаат и т.н. варовни ѓубрива. Главната намена на варовничките ѓубрива е за оптимизација на рН на почвите (т.е. за неутрализација на киселите почви). Втора (секундарна) намена на варовничките ѓубрива е да ги снабдат почвите со дополнителни количини на калциум. Употребата на варовничките ѓубрива за зголемување на рН на почвите се нарекува процес на „калцификација (лимење)“ на почвите. Како почетни материјали за варовничките ѓубрива се употребуваат варовник и доломитот. При добивање на варовничките ѓубрива од доломитот на пример, најпрво се врши процес на калцинација со загревање на доломитот на температури од 900–1400 °C при што се добива негасена вар CaO . Со растворање на калциум оксид (CaO) во вода се добива гасена вар (калциум хидроксид)- Ca(OH)_2 , па откако ќе се иситни може да се аплицира врз почвите. Најчесто варовничките ѓубрива се употребуваат во гранулирана состојба со дијаметар на зрната од околу 0.15 mm.

Доколку варовничкото ѓубриво содржи најмалку 15 % магнезиум оксид (MgO) или магнезиум карбонат (MgCO_3), тогаш се нарекува магнезиумово варовничко ѓубриво. Содржината на магнезиум оксид- MgO зависи од количината на доломит во стартниот материјал од кој се прави варовничкото ѓубриво. Доколку врз почвата се аплицираат варовнички ѓубрива врз база на калциум карбонат (CaCO_3), тогаш треба да се знае дека овие ѓубрива реагираат поспоро од останатите варовнички ѓубрива што се на база на калциум хидроксид. Поради тоа, вештачките, варовнички ѓубрива на база на калциум карбонат- CaCO_3 се препорачливи за лесни почви. Негасените и гасените варовнички ѓубрива (на база на калциум хидроксид) дејствуваат побрзо и тие се погодни за глинести почви.

Покрај овие варовнички ѓубрива, постојат и други варовнички ѓубрива што се добиваат како секундарни продукти при производството на челик, на пример. Такви ѓубрива се стопен варовник или конвертиран варовник. Конвертираниот варовник треба да содржи 40 % $\text{CaO} + \text{MgO}$ и најмалку 5 % P_2O_5 (фосфор V оксид) за да се употреби како вештачко ѓубриво. Покрај тоа, при рафинирањето на шеќерот од шеќерната репка се добива спореден продукт што содржи варовник. За овој продукт да се употребува како вештачко ѓубриво потребно е да содржи најмалку 30 % CaO и 5 % MgO .

3.1.5. Магнезиумови ѓубрива. Комерцијално на пазарот достапни се следниве ѓубрива на база на магнезиум: кизерит (содржат 27 % MgO -магнезиум оксид) и Epsom-ови соли

(содржат 17 % MgO-магнезиум оксид) што се наменети за фолијарна апликација во течна состојба.

3.2. Течни ѓубрива

Сè до 1950 година цврстите ѓубрива биле единствени вештачки ѓубрива на пазарите ширум светот. Ниската цена, високата концентрација на нутриенти, и лесните начини на подготовка за овие ѓубрива им давале предност во однос на течните ѓубрива. Од 1950 година почнало комерцијалното производство и на течни вештачки ѓубрива. Посебно во САД употребата на течните вештачки ѓубрива е доста застапена. Модерните постапки за производство на течни ѓубрива ги намалија цените за производство, дури и за течните ѓубрива со висока концентрација на нутриенти.

За разлика од цврстите ѓубрива, хомогениот состав на течните ѓубрива е главна предност. Тоа ги намалува проблемите на апликација од страна на земјоделците. Покрај тоа, складирањето на течните ѓубрива е многу полесно одошто складирањето на цврстите ѓубрива. Мали количини на хербициди и инсектициди можат да се растворат во течните ѓубрива и да се аплицираат заедно со течните ѓубрива. Недостаток на течните ѓубрива е релативно ниската содржина на хранливи материи, и нивната осетливост на нечистотији, а кај овие ѓубрива можни се појави на исталожување и кристализација под дејство на магнезиум и флуориди.

Течните ѓубрива се класифицираат на (1) безводен амонијак што содржи 82 % N при висок притисок, (2) воден амонијак што содржи до 24 % N, (3) амонијачни ѓубрива (амонизирани, амониум нитратни или ѓубрива на база на уреа) што содржат до 50 % N при нормален атмосферски притисок, и (4) беспритисочни, уреа-амониум нитратни раствори што содржат до 32 % N [8].

Течните ѓубрива може да бидат во форма на бистри раствори или во форма на суспензии. Зголемениот интерес за употреба на течни ѓубрива се појавува поради можноста за распрскување на полињата што може да се изведува релативно едноставно со инјектори. Дури и мали количини на азот од околу 15-30 kg/ha можат да бидат доволни за правилно ѓубрење и исхрана.

Постапките за добивање на вештачки течни ѓубрива се делат на *топли и ладни постапки*. Кај топлиите постапки се користат фосфорна киселина и амонијак (терминот топли се користи поради ослободување на топлина при реакцијата на мешање на компонентите), додека кај ладните постапки се употребуваат амониум фосфатни раствори што се збогатени со дополнителни состојки. Посебно ладните

постапки за добивање на течни вештачки ѓубрива се доста атрактивни, бидејќи тие вклучуваат едноставни операции како додавање на компоненти и мешање на смесата.

Во табела 8 е даден преглед на употребата на азот во течни ѓубрива и нивната употреба во одредени земји [1]. Во САД поголем дел од азотот потребен за ѓубрење, повеќе се аплицира преку течни одошто преку цврсти ѓубрива. Во течните ѓубрива може лесно да се додадат разни пестициди, потоа микрохранливи елементи, и на тој начин преку аплицирањето на вештачките ѓубрива истовремено ќе се аплицираат и пестициди, па се штеди на време и на средства за тие намени. Додавањето на прашок од бакар сулфат, натриум молибдат, натриум борат, цинк оксид или на манган оксид може да се изведе многу лесно, при што со мешање ќе се добие вештачкото ѓубриво-суспензија.

Течните ѓубрива што се без притисок може да се чуваат во складишта направени од гранит или од челик. Притоа, за да се инхибира корозијата кај ѓубривата на база на уреа-амониум нитрат потребно е да се додаваат инхибитори во течните ѓубрива.

Складовите каде што се чуваат течни ѓубрива треба да имаат пластична облога од поливинил хлорид. За складирање на течните ѓубрива што се чуваат под притисок потребно е да постојат танкови со двојни сидови, кај кои мора да има систем (вентил) за испуштање на течностите и за регулирање на притисокот, и мора да има систем за предупредување во случај на опасност.

3.2.1. Азотни течни ѓубрива

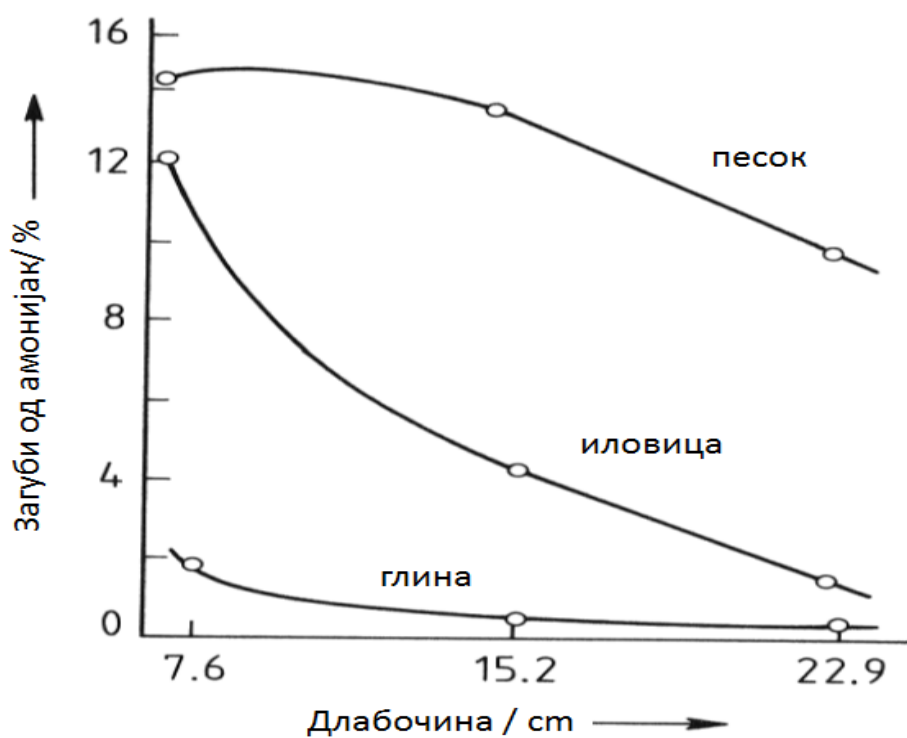
Течен амонијак. Од 1950 течниот амонијак наоѓа широка примена како вештачко ѓубриво, најпрво во САД, а потоа и во Европа. Поради неговиот висок парен притисок (6 bar-и при 10 °C, 9 bar-и при 20 °C, и 12 bar-и при 30 °C), безводниот амонијак мора да се складира во контејнери под притисок.

Амонијакот може да се инјектира во почвите до длабочина од околу 15 cm со помош на инјектирачки шилци. Во принцип, инструментите што се соодветни за апликација на течен амонијак во почвите го депонираат амонијакот во цевки чиј дијаметар зависи од типот на почвата каде што треба да се нанесе, како и од влажноста на почвите. На сликите 14 и 15 е прикажано какви се загубите од амонијак како функција од типот на почвата, од содржината на водата и од длабочината на која се аплицира. Доколку почвата содржи 15% вода, тогаш загубите од NH_3 се скоро

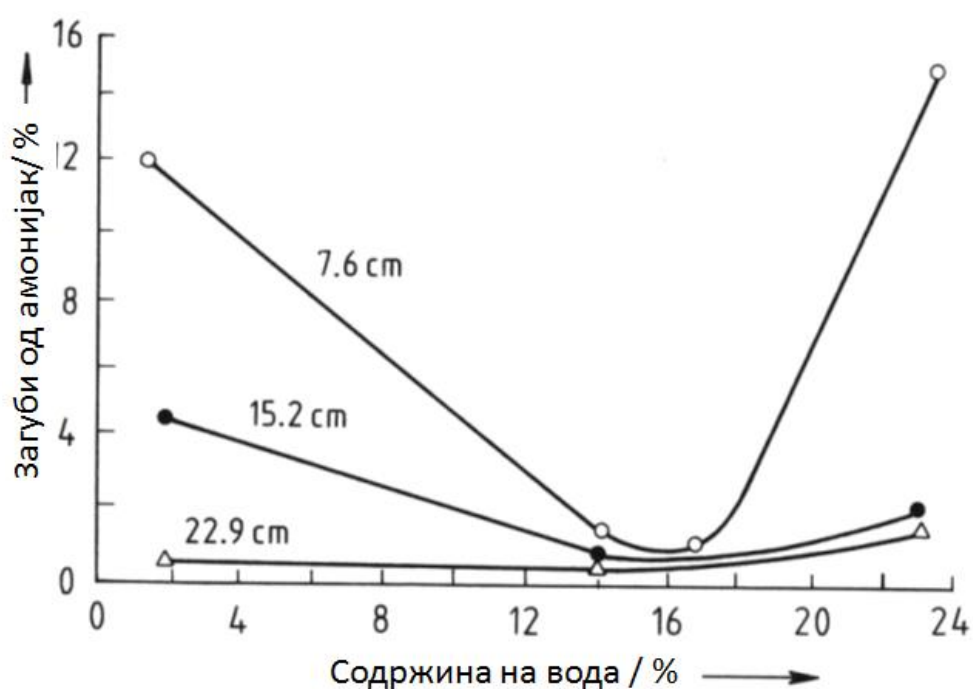
независни од длабочината. Сепак, и покрај некои предности, аплицирањето на течен амонијак е доста скапо за земјоделците.

Табела 8. Употреба на течни вештачки ѓубрива на светско ниво и во одделни земји [11]

Земја и година	Директна апликација на течен NH_3		Раствори на N		Вкупно течни ѓубрива		Вкупно N
	$10^3 t\ N$	%	$10^3 t\ N$	%	$10^3 t\ N$	%	
Цел свет							
1985/86	5022,2	7,13	3811,1	5,41	8833,3	12,54	70 461,6
1993/94	5052,4	6,97	3801,9	5,24	8854,3	12,21	72 497,7
1994/95	4122,8	5,69	3794,3	5,24	7917,1	10,93	72 454,8
1995/96	4649,2	5,92	4013,6	5,11	8662,8	11,03	78 592,5
1996/97	4688,1	5,67	4097,0	4,96	8785,1	10,63	82 645,6
САД							
1985/86	3400,5	35,96	1887,6	19,96	5288,1	55,92	9457,0
1993/94	4116,3	35,89	2543,0	22,17	6659,3	58,06	11 469,4
1994/95	3308,7	31,12	2514,0	23,65	5822,7	54,77	10 632,1
1995/96	3693,6	33,09	2642,8	23,68	6336,4	56,77	11 161,5
1996/97	3651,6	32,65	2651,3	23,71	6302,9	56,36	11 184,5
Германија							
1985/86	15,0	0,66	65,0	2,84	80,0	3,50	2285,7
1993/94	0,0	0,00	205,0	12,72	205,0	12,72	1612,0
1994/95	0,0	0,00	226,0	12,65	226,0	12,65	1787,0
1995/96	0,0	0,00	282,0	15,93	282,0	15,93	1770,0
1996/97	0,0	0,00	290,0	16,53	290,0	16,53	1754,0
Франција							
1985/86	31,0	1,29	482,0	20,02	513,0	21,31	2408,0
1993/94	37,0	1,67	560,0	25,20	597,0	26,87	2222,0
1994/95	35,7	1,55	566,4	24,54	602,1	26,09	2308,3
1995/96	42,7	1,79	577,0	24,13	619,7	25,92	2391,7



Слика 14. Загуби на амонијак како функција од длабочината на која се аплицира за три типа на почви [1]



Слика 15. Загуби на амонијак како функција од содржината на вода во почвите, при три различни длабочини на аплицирање [1]

Други азотни течности под притисок. Покрај течниот амонијак, амониум нитратот и/или уреата може да бидат конвертирани во течни азотни ѓубрива под

притисок. Притоа се разликуваат следните категории на ѓубрива: раствори под низок притисок (до 1.3 bar) за директна апликација во земјоделието; раствори на ѓубрива под среден притисок (до 7 bar) - најчесто се употребуваат за амонизирање на суперфосфатите и фосфорната киселина; и раствори на ѓубрива при висок притисок (притисок над 7 bar), што се употребуваат главно за аминизирање. Во табела 9 се прикажани некои азотни водени раствори на течни ѓубрива, при што се дадени и температурите за нивно заситување при притисоци измерени на 40 °C .

Табела 9. Номенклатура и физички својства на некои течности на азот [11]

% N x 10	Состав *	Притисок на парен на 40° C / bar **	Температура на заситување / ° C
410	22-65-0	0.7	-6
410	26-56-0	1.2	-32
444	22-55-10	1.5	-29
453	31-0-43	3.4	+8
454	37-0-33	4.0	-9
490	33-45-13	3.6	-27
490	34-60-0	3.4	-47
530	49-36-0	7.3	-73
580	50-50-0	10.1	-34

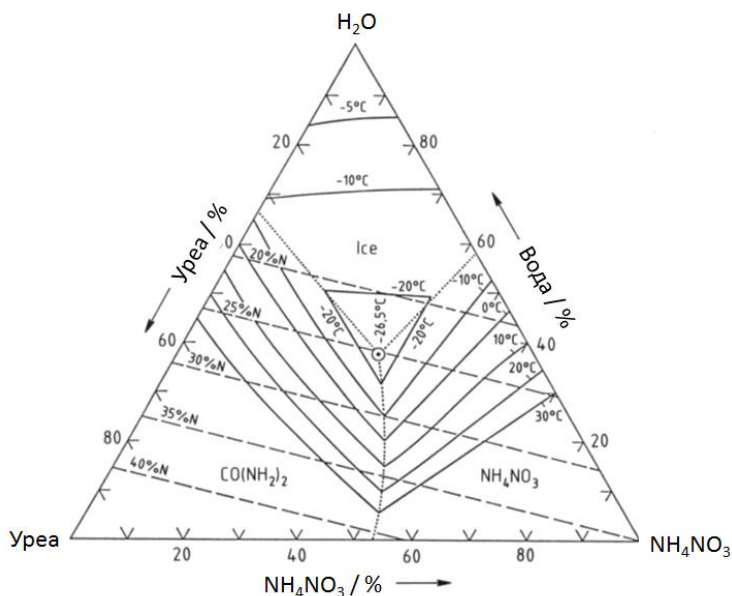
* $NH_3 - NH_4NO_3$ -уреа; ** се множи со 0.1 за да се конвертира во МПа (мегапаскали)

Беспритисочни азотни течни ѓубрива. Азотните раствори што содржат многу малку (или воопшто не содржат) течен амонијак немаат значителен притисок на пареи на собни температури. Најголем дел од ваквите азотни, беспритисочни течни ѓубрива се смеси од амониум нитрат, уреа и вода. Комерцијалните раствори на ваквите ѓубрива најчесто го имаат следниот состав:

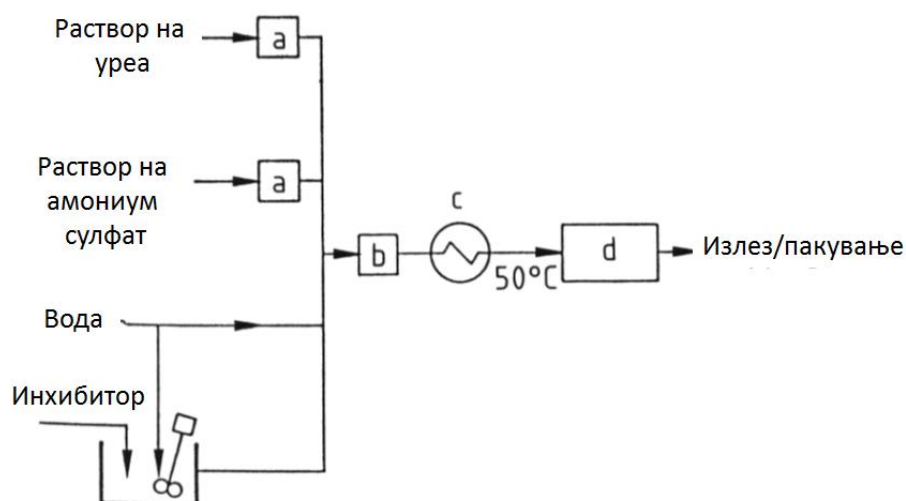
- Амониум нитрат 39.5% = 14% N
- Уреа 30.5% = 14% N
- Вода 30.0%

Густина на ваквите ѓубрива на 15 °C е околу 1.28 g/cm³, што одговара на 36 kg на азот во 100 L на продукт. На слика 16 се дадени изотермите на растворливост и

фазните граници на системот составен од амониум нитрат-уреа-вода. Помеѓу сите непритисочни течни азотни ѓубрива, смесите што содржат дополнително додаден NH_3 имаат значителна употреба. Течното ѓубриво што е раствор од уреа и амониум нитрат може да се добие со растворање на цврста уреа во раствор на амониум нитрат. На слика 17 е даден поедноставен дијаграм на систем што се користи за добивање на вакви ѓубрива: односот на уреа се добива со мешање на 75–80 % раствор на уреа при 120 °C со 80–85% раствор на амониум нитрат при температури од 40 °C. После додавање на водата, добиеното течно ѓубриво се складира во контејнери, а пред тоа поминува во систем каде што се лади. Бидејќи течните ѓубрива составени од уреа-амониум - нитрат-вода го напаѓаат челикот, контејнерите за чување на ваквите ѓубрива треба да се прекриени од внатрешната страна со специјален вид на поливинилски естер или со полиетилен. Оваа пракса ќе спречи и одвивање на корозија во присуство на амониум карбонат $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Најчест инхибитор на корозија што се додава во ваквите течни ѓубрива е безводен амонијак, што се употребува во раствори што имаат $\text{pH}=7$. Како инхибитор може да се додадат и амониум тиоцијанат или амониум фосфат. Ваквите раствори, доколку водата се намали до содржина под 5% се потенцијално експлозивни, и со нив мора многу внимателно да се ракува.



Слика 16. Фазен дијаграм на системот амониум нитрат-уреа-вода. Целите линии се изотерми на растворливост, додека точкестите линии ги прикажуваат границите на фазите. Испрекинатите линии покажуваат дека се работи за константни содржини на азот [8]



Слика 17. Уред за производство на уреа-амониум нитрат течни ѓубрива; а) контролен уред на односот на компонентите; б) мешалка; с) ладилник; д) контејнер за складирање [11]

3.2.2. Мултикомпонентни течни ѓубрива

Мултикомпонентните течни ѓубрива се водени раствори во кои има растворено азотни, фосфорни и калиумови компоненти. Овие течни ѓубрива се произведуваат најчесто од фосфорна киселина, анхидриден (или воден раствор од) амонијак, амониум нитрат, уреа и соли на калиум (главно KCl или K_2SO_4). Во најголем дел се употребува калиум хлорид KCl , поради неговата подобра растворливост во вода. Доколку за подготовка на овие ѓубрива се употребуваат само цврсти компоненти, тогаш N-P-K составот кај ваквите ѓубрива може да се менува само во тесен опсег. За таа цел се употребуваат следниве цврсти соединенија на азот: амониум нитрат, амониум фосфат или диамониум фосфат. Кога се работи за аплицирање на ваквите ѓубрива за интензивна култивација (во градинарството на пример), тогаш хранливите материи најчесто се додаваат преку системот за наводнување во форма на раствори со низок процент на хранливи материи. Бидејќи ваквите раствори се додаваат директно во корените преку наводнување, тие треба да содржат многу малку нечистотии со цел да не дојде до загадување на растенијата.

3.2.2.1. NP течни ѓубрива

Во раните 50-ти години од минатиот век комерцијалното производство на мешани, течни ѓубрива започнало во САД. Притоа, како извор за фосфати во овие ѓубрива била употребувана чиста, цврста фосфорна киселина. Оваа киселина била амонизирана со цел да се добие течност со содржина 8–24–0 (N:P:K) што нема да мрзне

при температура од -8°C . При подготовката, ваквиот основен раствор се мешал со раствор од уреа-амониум нитрат со цел да се добие течност што содржи од 28–32% азот.

Доколку биле потребни дополнителни количества на калиум во овие течни ѓубрива, тогаш се додавал калиум хлорид во растворот. Максималните односи што се добивале при овие процеси се 13–13–0 и 7–7–7. При оваа постапка за добивање на течни ѓубрива употребата на течна фосфорна киселина (поевтин процес) не била можна бидејќи при процесот на амонизирање на течната фосфорна киселина доаѓа до таложење на железото, алуминиумот, магнезиумот и други метални катјони што се наоѓаат како нечистотии во течната фосфорна киселина. Во 1957 година е воведена суперфосфорната киселина (киселина што содржи повеќе од 54% P_2O_5), при што основните раствори се подготвувале со третирање на суперфосфорната киселина со амонијак. Суперфосфорната киселина содржи 76% P_2O_5 што е многу повеќе отколку комерцијалната течна фосфорна киселина што содржи околу 54% P_2O_5 . При вака високи концентрации на P_2O_5 , околу 50% од P_2O_5 е во форма на пирофосфатна, триполифосфорна и тетраполифосфорна киселина. Поради големата растворливост на амониумовите соли во овие полифосфорни киселини, процесот на амонизација на суперфосфатната киселина овозможувал производство на повисоко концентриран основен раствор (10–34–0 наместо 8–24–0).

Друга предност е и тоа што полифосфатите се ефикасни комплексирачки јони, и тие го спречуваат таложењето на голем број метални јони. Иако воведувањето на суперфосфорна киселина било ефикасно решение за добивање на течности со поголема содржина на азот и фосфор, проблем кај овие начини на добивање на течни ѓубрива е високата цена на суперфосфорната киселина. Иако се направени обиди да се синтетизираат суперфосфорни киселини со процент на P_2O_5 поголем од 54%, но помал од 72%, сепак својствата на таквите суперфосфати биле непогодни (поради големиот вискозитет и проблемите со складирање). Сепак, и кај овие течни ѓубрива може да се појават процеси на исталожување на металните јони присутни од нечистотиите, доколку тие метални јони се присутни во поголеми концентрации во суперфосфорната киселина или во амонијакот.

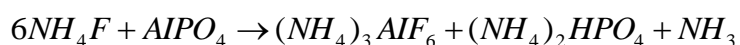
Многу чест проблем кај NP течните ѓубрива е таложењето на магнезиумот во форма на тешко растворливи соли. Доколку во смесата има 0.4 масени % Mg (во форма на магнезиум оксид-MgO), тогаш времето на складирање до пред појавата на заматување (или талог) на ваквите ѓубрива е околу 30 дена. Доколку пак

концентрациите на магнезиум оксид се 0.2% до 0.1 %, времето на чување на NP течните ѓубрива е подолго и изнесува околу 1-2 години. За да се зголеми времето на чување на ваквите течни NP ѓубрива потребно е да се отстранат нечистотиите од фосфорната киселина, посебно солите на Fe, Al, Mg, Ca, SO₃, и F. За оваа цел најчесто се користат два процеси преку чија употреба може значително да се намали концентрацијата на нечистотите (табела 10).

Табела 10. Прочистување на фосфорна киселина [1]

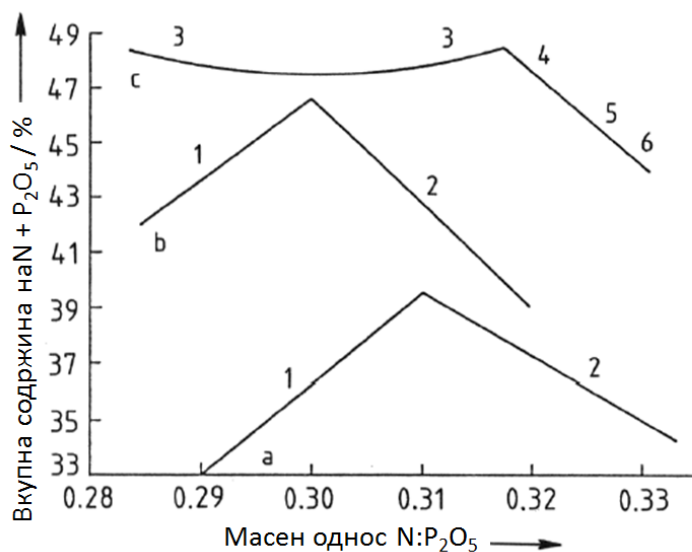
Присутни форми	Техничка фосфорна киселина	Пречистена фосфорна киселина	
		процес А/%	процес В/%
P ₂ O ₅	52.5	40.4	48.9
Fe	0.6	0.2	0.07
Al	0.9	0.3	0.01
Mg	0.3	0.03	0.001
Fe	0.8	0.3	0.06

Со процесот В (кој има повисока цена од процесот А), што се употребува во Европа, се редуцираат нечистотиите многу повеќе отколку при процесот А (што се употребува во САД), при што не се намалува драстично концентрацијата на P₂O₅. Чистењето на течната фосфорна киселина најчесто се врши со континуирана екстракција со амонијак и ацетон. Додавањето на амониум флуорид (NH₄F₃) на воден раствор што содржи алуминиум фосфат ќе предизвика таложeње на алуминиумот во форма на (NH₄)₃-AlF₆, при што ќе дојде до формирање на амониум и диамониум фосфат што се растворливи во течната фаза и тие може да се додадат во течното ѓубриво:



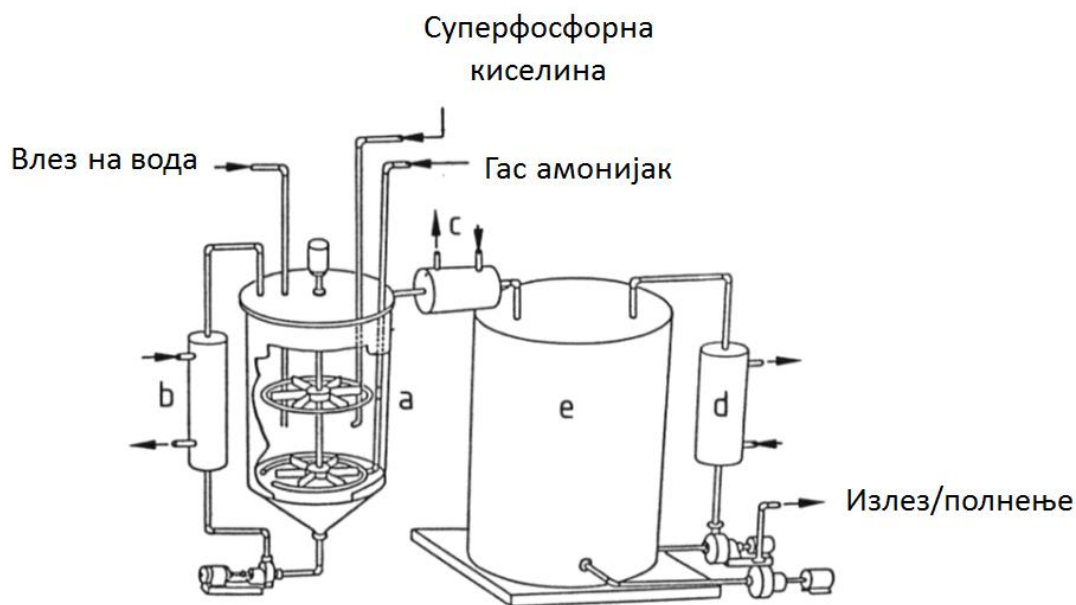
На слика 18 е прикажано како содржината на полифосфатите и односот N:P₂O₅ влијае врз растворливоста на амониум фосфатот на температура од 0 °C. Долната крива на слика 18 ја претставува растворливоста на ортофосфатите. Средната и горната крива

прикажуваат како се зголемува растворливоста со зголемување на концентрацијата на полифосфати.



Слика 18. Ефект на содржината на полифосфати и на односот $N:P_2O_5$ врз растворливоста на амонизираната фосфорна киселина при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Содржината на полифосфати е претставена како процент од вкупниот P_2O_5 : а) 0; б) 45; в) 70 %. Фази што кристализираат се: 1) $(NH_4)H_2PO_4$; 2) $(NH_4)_2HPO_4$; 3) $(NH_4)_3HP_2O_7 \times H_2O$; 4) $(NH_4)_5P_3O_{10} \times 2 H_2O$; 5) $(NH_4)_2HPO_4 \times 2 H_2O$; 6) $(NH_4)_4P_2O_7 \times H_2O$ [1]

На слика 19 шематски е претставена една фабричка постапка за добивање на основните раствори за производство на NP течни ѓубрива.

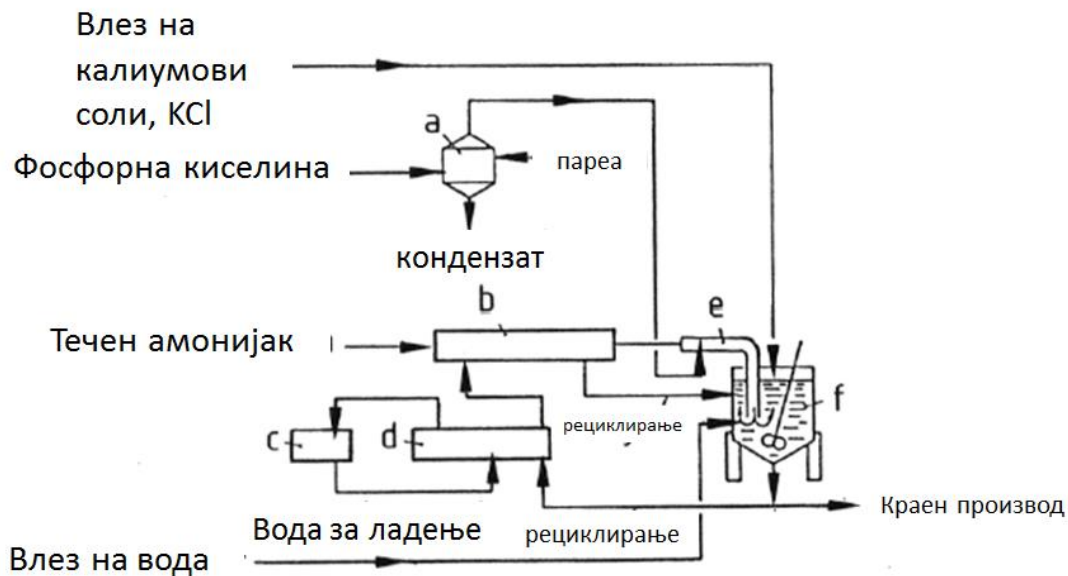


Слика 19. Постапка за добивање на основен раствор што се користи за приготвување на течни NP ѓубрива од суперфосфорна киселина. а) б, в) реактори д) ладилник е) контејнер за складирање [1]

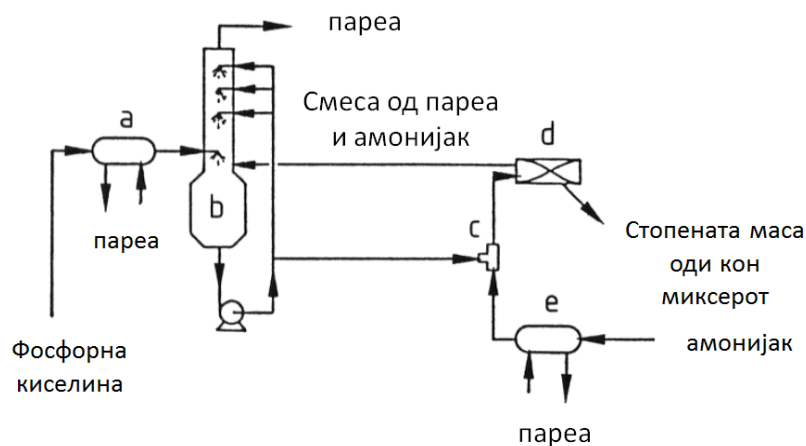
Суперфосфорната киселина (што обично содржи 40 до 50% P_2O_5 во форма на полифосфати), амонијакот и водата континуирано се носат во реакторот каде се врши нивно промешување во делот (а). Со термостат се одржува температурата постојано на околу 70 °C. Концентрацијата во растворот се контролира со помош на мерење на густината, додека односот на $N:P_2O_5$ се контролира преку мерење на pH на растворот. Растворот од NP што излегува од реакторот се лади на температура од 35 °C во друг разменуваач на топлина во делот (с) пред да биде трансфериран во контејнерот за складирање. Со цел да се минимизира хидролизата (разложувањето) на полифосфатите до ортофосфати, продуктот понатаму се лади до температура од околу 20 °C, а контејнерот за чување на добиениот раствор се заштитува од сончева светлина. Содржината на полифосфатите во продуктот е секогаш пониска од содржината на фосфати што се внесува на почетокот преку фосфорната киселина.

Најскап дел во постапката опишана на слика 19 се деловите што предвидуваат размена на топлина. Најпрво топлина мора да се доведе за да се добие суперфосфорна киселина, додека во процесот на амонизација на суперфосфорната киселина топлината треба да се одведува од системот. Поради тоа, развиени се други алтернативни техники за добивање на раствор од амониум полифосфат од ортофосфорна киселина во *директен процес*, при што би се намалиле трошоците за размена на топлина. Два такви процеси се Швајцарскиот Swift процес и процесот развиен во Долината Тенеси од САД наречен Tennessee Valley Authority. Кај Swift процесот (Swift Agricultural Chemical Corporation), гасот амонијак реагира во реактор (слика 20) во кој претходно е загреана фосфорна киселина, при што се добива амониум фосфат. Притоа се добива цврст амониум фосфат што е во растопена состојба, и со додавање на вода во овој амониум фосфат се добива раствор со процентуален состав од околу 10–34–0. Притоа, колку температурата е поголема, толку ќе биде поголем и односот на N и P во крајниот раствор. При температури од околу 300 °C може да се добие однос 10–34–0 во течното ѓубриво, па дури и однос од 12– 40–0 на N и P.

Кај т.н. TVA процес се употребува еден T-реактор (слика 21) за да се произведе амониум фосфат. Кај овој процес фосфорната киселина (со масен удел од 52–54 wt% на P_2O_5) претходно се загрева и потоа се неутрализира со амонијак во едноставен контејнер каде се врши распрскување на двете течности. Растворот потоа се доставува до T-реакторот, каде што претходно се наоѓа претходно загреан амонијак.



Слика 20. Swift процес за производство на NP (или NPK) раствор на ортофосфорна киселина. а) комора за загревање на киселината; б) испарувач за амонијак; в) разладна комора; г) разладувач; е) цевчест реактор; ф) танк за мешање [9]



Слика 21. TVA процес за производство на NP раствор од ортофосфорна киселина. а) комора за загревање на киселина; б) кула за распрскување; в) Т реактор; г) ротационен ослободувач на смесата; е) предзагревач на амонијак [10]

При контролирани температури од околу 232–243 °C се комплетира реакцијата помеѓу амонијакот и фосфорната киселина, додека остатокот од водата од смесата истовремено испарува, при што се формира стопен полифосфат. Откако продуктот ќе помине низ ротационен сепаратор, вишокот на амонијак и пареа се отстрануваат од системот. Во стопениот дел што содржи околу 50 %, амониум фосфат може да се добие точно ѓубриво со однос 10–34–0 или суспензија со однос 10–37–0 на N и P. Процесот во Т-реакторот овозможува намалување на трошоците, поедноставна изведба на целиот процес и добивање на висококвалитетни ѓубрива. Посебно својство на овој

начин на добивање на течни ѓубрива од овој тип е конверзијата на нискофосфатната суперфосфорна киселина (со удел од 20–35% на фосфор петоксид P_2O_5) до високи полифосфати (со масен удел од 80 %) и добивање на основни раствори со соодноси 10–34–0 или 11–37–0.

Високата содржина на полифосфати ја зголемува стабилноста и периодот на складирање, како и текстурата на ваквите течни ѓубрива. Во друг процес наречен „Ugine Kuhlmann-ов процес“, се добиваат чисти NP течни ѓубрива со добри својства на складирање, при што овие ѓубрива се добиваат од *техничка (непрочистена) фосфорна киселина*. Кај овој процес, техничката фосфорна киселина најпрво се третира со уреа за да се добие уреа фосфат. Оваа сол кристализира и се издвојува од системот. Минералните нечистотии кои останале во базичната течност можат да се употребат за добивање на цврсти ѓубрива.

На овој начин нема загуби од целата маса на компоненти што се доведуваат во системот на почетокот. Во вториот чекор, уреа фосфатот реагира со амонијак, при што се добива уреа-амониумфосфат. Оваа сол е во стопена состојба, при што со нејзино растворање се добива течно ѓубриво со сооднос 16–30–0.

3.2.2.2. NPK течни ѓубрива

Течните NPK ѓубрива се произведуваат со додавање на калиум хлорид во течни (безкалиумови) азотни ѓубрива како што се UAN (UAN = уреа-амониум нитрат) или NP ѓубривата (NP = азот-фосфор). Количеството на вода што треба да се додаде во смесата за да се добие ѓубриво со точно определен сооднос на азот фосфор и калиум може да се добие од фазните дијаграми, како што е прикажано на слика 14. Во табела 11 се прикажани неколку трикомпонентни течни ѓубрива што се добиени со мешање на основни NP раствори со сооднос 10-34–0 и цврст калиум хлорид. Додавањето на калиум хлорид ја намалува содржината на хранливи материи од 29–30%.

Производството на вакви ѓубрива може да се одвива во погони со топли или ладни постапки.

Бидејќи ладните постапки се поевтини, тие главно се застапени во производството на вакви трикомпонентни ѓубрива. При производството на NPK ѓубривата, во комората каде што се наоѓа основниот NP раствор, претходно приготвен, се додаваат соодветни содржини на калиум хлорид и притоа смесата интензивно се меша. Откако ќе се добие бистар раствор без талог во него, растворот е NPK течно ѓубриво кој потоа се изнесува од постројката и се складира.

Табела 11. Трикомпонентни течни ѓубрива добиени со мешање на 10-34-0 основен раствор со KCl [1]

Состав на солта / %								
Тип на ѓубриво	Амониум ортофосфат	Амониум полифосфат	Уреа	NH_4NO_3	KCl	H_2O	Вкупен удел на нутриенти / % *	Точка на мрзнење / °C
1:1:1	7.93	10.11	7.8	16.3	15.6	42.2	28.85	-21
1:2:2	9.20	12.4	5.0	10.4	18.7	44.4	29.54	-18.5
1:1,5:1	10.70	13.65	7.3	15.3	14.1	38.4	30.57	-23.5
2:1:1	5.75	7.33	11.9	24.8	10.7	39.5	27.89	-24.5
1:1:0	16.10	20.5	15.9	33.2	0	14.3	38.60	-33

* $N + K_2O + P_2O_5$

3.2.2.3. UAS (UAS = уреа амониум сулфат) течни ѓубрива

Употребата на вештачки ѓубрива што не содржат сулфур довела до осиромашување на почвите со сулфур во областите кои се оддалечени од индустриски капацитети. Критичните содржини на сулфур во почвите се движат од 0.1–0.3 wt% S.

Така на пример, недостатоците од сулфур во почвите од Кувајт довеле до развивање на методи за добивање на течни ѓубрива што содржат сулфур. Таквите течни ѓубрива го имале следниот сооднос 21.2 wt% $(NH_4)_2SO_4$ + 37.6 wt% уреа + 41.2 wt% вода. Вкупната содржина на азот во овие ѓубрива е околу 22 wt %, при температура на заситување од + 4 °C. Реакцијата на уреа со сулфурна киселина дава течни ѓубрива чија pH изнесува 1 (многу кисели ѓубрива).



Поради опасноста од корозија при добивањето на ваква кисела средина во процесот на добивање на овие ѓубрива, танковите и контејнерите, од внатрешната страна, мора да се покриени со полиетилен, или да се употреби челик што е направен од хром-никел-молибден што е елемент отпорен на корозија. Од UAS течните ѓубрива, најчести се тие што имаат следни соодноси:

Масени проценти %	N%	S%
28	9	27

17	16	49
15	17	52
10	18	55

Течните ѓубрива може да се аплицираат дури и во зимски периоди при ниски температури, доколку во составот на ѓубривата има додадено амониум тиосулфат што има својство да го спречи смрзнувањето на течните ѓубрива и до температури од -18°C . Во поглед на содржината на хранливи материи, додавањето на амониум тиосулфат е многу подобро отколку додавањето на вода.

3.2.3. Течни ѓубрива во форма на суспензии

Течните ѓубрива во форма на суспензии содржат цврсти хранливи материи во форма на соли (најчесто калиум хлорид) кои се суспендирани во концентриран раствор на амониум фосфат. Производството на ваквите ѓубрива овозможило одржување на содржината на нутриенти слично како во цврстите NPK ѓубрива. Течните ѓубрива во форма на суспензии доаѓаат комерцијално во следниве соодноси:

Суспензии од течни ѓубрива	
8-8-8;	15-15-15
3-9-9;	7-21-21
2-16-12;	5-15-30
10-5-5;	20-10-10

Течните ѓубрива во форма на суспензии, во однос на фосфатните цврсти ѓубрива, имаат предност поради тоа што цврстите фосфатни ѓубрива се потешко растворливи во вода. Чувањето и апликацијата на течните ѓубрива во форма на суспензии е потешко отколку кај чистите течни ѓубрива, бидејќи кај суспензиите многу често се појавува исталожување, па овие ѓубрива мора многу интензивно да се мешаат пред да бидат употребени.

Сепак, во овие суспензии често се додаваат супстанции, како магнезиум силикат, што имаат својства да го спречуваат исталожувањето од течните ѓубрива. Но, овие ѓубрива се тешки за апликација и за чување, а потребни се и посебни методи за нанесување и чување на ваквите суспензии. Поради овие причини, нивната употреба во Европа е многу ограничена. Течните ѓубрива во форма на суспензии *од течен моноамониум фосфат* може да се добијат со растворање на амониум фосфат во вода и

додавање на амонијак кон овој раствор, при што е потребно да има интензивно мешање на смесата. Притоа, со додавање на 1-2% на глини што набабруваат кон смесата може да се спречи исталожувањето од овие ѓубрива. Со соодветно разредување со вода, може да се добие продукт со својства на чисто течено ѓубриво во сооднос 10–30–0.

Безводниот амонијак се употребува за да ја зголеми растворливоста и мешањето на амониум фосфатот. Амониум ортофосфатот покажува најголема растворливост при моларен однос на $\text{NH}_3:\text{H}_3\text{PO}_4$ од 3:2. Мешалката што се наоѓа во комората каде што се става смесата е погодна за хомогенизирање на суспензијата при додавање на цврст KCl и на 1 до 2 wt% палигорскит. Доста стабилна суспензија се добива со амонизирање на 54% ортофосфорна киселина (54 wt% P_2O_5) при 71 °C и во раствори со pH помеѓу 7.5 и 8.5.

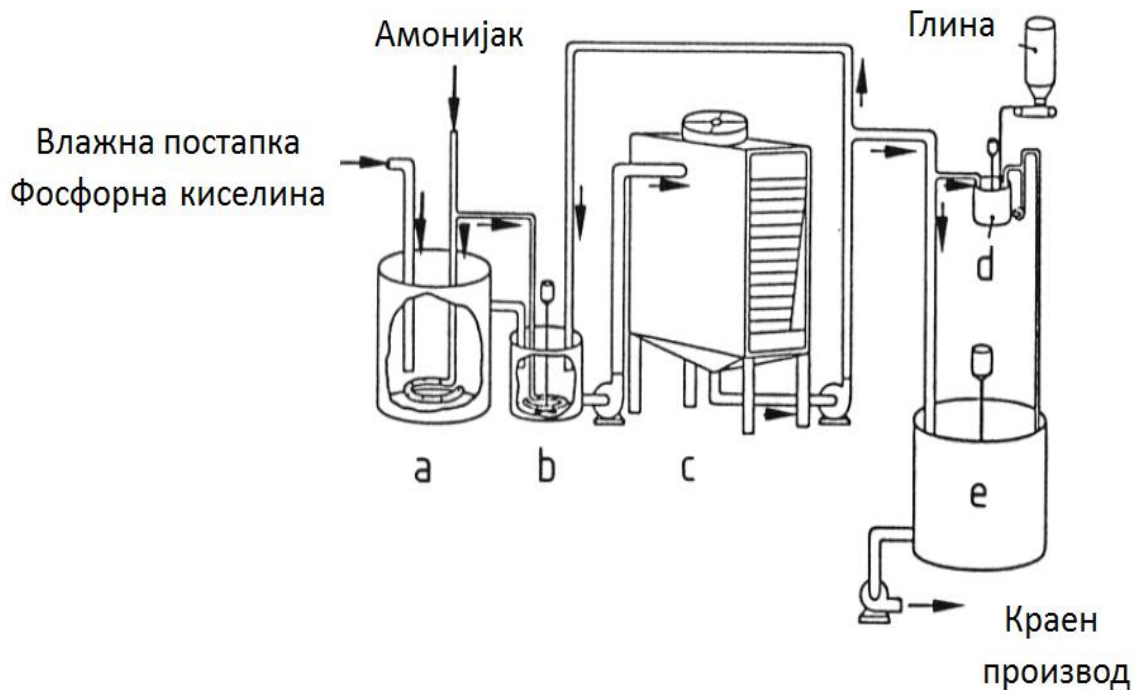
Продуктот потоа се титрира за да се добие раствор со бараната pH вредност со додавање на мала количина на киселина. Бидејќи честичките од суспензијата се доста мали и униформни, суспензијата со состав 8–24–0 останува прилично стабилна.

После ладењето, суспензијата може да се измеша со раствор на уреа-амониум нитрат (32% N) и со калиум хлорид за да се добијат ѓубрива со посакуван состав [8].

Двостепениот процес развиен со TVA постапката дава евтина и доста богата суспензија, каде што фосфатните компоненти се добиваат со дејство на амонијак (амонизирање) врз фосфорна киселина (слика 22). Во првиот чекор на реакцијата, фосфорната киселина само делумно се третира со амонијак, при што растворот се загрева 30 минути на температура од 106 °C. Во вториот чекор се комплетира амонизирањето на фосфорната киселина. Продуктот потоа се лади до температура од 60 °C, при што суспензијата од диамониум фосфат се стабилизира со додавање на стабилизатор (најчесто тоа е 1.5 wt % глина).

Течно NPK ѓубриво во сооднос 15–15–15 може да се добие од суспензија со сооднос 12–40–0. Со употреба на поконцентрирана фосфорна киселина во реакциониот систем од 54 масени % на 70–73 масени % P_2O_5 (суперфосфорна киселина) се добиваат многу корисни течни ѓубрива во форма на суспензии. Во ваквите ѓубрива има голема количина на Mg, па при подолго чување магнезиумот може да се исталожи во форма на $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$.

Овој проблем се надминува доколку се употреби троен суперфосат како единствен извор на фосфати.



Слика 22. Шематски приказ за добивање на фосфатна суспензија а) прва фаза од реакцијата; б) втора фаза од реакцијата; в) ладилник; д) контејнер каде се додаваат реагенсите за стабилизирање на суспензијата; е) контејнер за собирање на продуктите [11]

3.2.4. Суспензии што се добиваат од нитрофосфатниот процес

Прилично евтин процес, за добивање на течни ѓубрива во форма на суспензии може да се примени со дигестија на технички (онечистени) фосфати со азотна киселина. На ваков начин најпрво се добива каша од фосфорна киселина и калциум нитрат, кон што потоа се додава амонијак, при што се формира NP суспензија. Ваков процес е разработен во САД, СССР и во Германија. Покрај евтиниот почетен материјал, останатите трошоци се релативно високи. Бидејќи во овој т.н. нитрофосфатен процес, како продукти се добиваат течни ѓубрива во форма на суспензии што содржат висок процент на калциум, со разредување се добиваат ѓубрива со релативно низок сооднос на N, P и K (пример 9–9–9 или 6–12–12), што е доста сиромашно во поглед на хранливата вредност на овие ѓубрива.

3.2.5. Течни ѓубрива во форма на суспензии со висока содржина на азот

TVA компанијата од Тенеси - САД има дизајнирано доста погодна метода за производство на течни ѓубрива во форма на суспензии со висока содржина на азот (36

wt% N). Овој продукт е смеса од микрокристали од уреа и раствор од амониум нитрат (76 wt% амониум нитрат) со палигорскит (палигорскит е минерал магнезиум амониум филосиликат со формула $(Mg, Al)_2 Si_4 O_{10} (OH) \cdot 4(H_2O)$ што е застапен во некои глини). Составот на суспензијата е 57.5 wt% уреа + 31.5 wt% амониум нитрат + 10.0 wt% вода + 1 wt% палигорскит.

3.2.6. Течни ѓубрива во форма на суспензии што содржат сулфур

Во подрачјата каде има недостаток од сулфур во почвите, додавањето на сулфур преку вештачките ѓубрива придонесува за зголемување на приносите, но и за зголемување на квалитетот на ѓубривата. TVA има разработено метода за добивање на суспензии базирани на уреа амониум сулфат (UAS) во сооднос 29–0–0–5S. Главни состојки за подготвување на ваквата суспензија се уреа (70% воден раствор на уреа), сулфурна киселина (93 %), безводен амонијак и вода.

Со додавање на глина кон растворот на уреа амониум сулфат се добива крајниот продукт, чија употреба не е дозволена насекаде.

4. СПЕЦИЈАЛНИ ЃУБРИВА

Специјалните типови на ѓубрива вклучуваат соли што се растворливи во вода, фолијарни ѓубрива, ѓубрива збогатени со микронутриенти, нутрификациски инхибитори и органски ѓубрива како шталско ѓубриво, гној, арски ѓубрива и сл. [11].

4.1. Ѓубрива базирани на соли растворливи во вода

Ѓубривата што се добиваат со растворање на некои соли во вода се посебно важни за хортикултурата. Такви соли се амониум нитрат, калиум нитрат, амониум фосфат, магнезиум фосфат и сл. Овие ѓубрива се користат главно кај системите за наводнување што функционираат на принципот наводнување капка по капка. Покрај хортикултурните растенија, постојат и голем број на житарици што може да се прихрануваат со вакви ѓубрива.

Најдобра комбинација за земјоделците е доколку повеќекомпонентно ѓубриво се добие само со мешање на некои соли растворливи во вода. Вакви смеси комерцијално се достапни низ цел свет. Од ваквите цврсти смеси, потоа земјоделците подготвуваат соодветни концентрати со додавање на вода. Секако, концентратите може и да се разредуваат по потреба и како разредени раствори да се аплицираат врз почвите.

Со употреба на автоматски систем за наводнување, овие ѓубрива правилно ќе бидат дистрибуирани до растенијата доколку се направи соодветна калибрација на автоматскиот систем за наводнување во поглед на количината на раствор од ѓубриво што треба да се аплицира. Контролата на составот кај овие ѓубрива најчесто се врши преку мерење на спроводливоста на растворите. Притоа, кај овие ѓубрива треба да се прави разлика помеѓу ѓубрива што содржат и ѓубрива што не содржат уреа. Бидејќи уреата е молекуларно соединение што не е во јонска форма, таа не може да се детектира само преку спроводливоста. Од таа причина, ѓубривата што содржат уреа се користат за фолијарно ѓубрење, бидејќи азотот од уреата најмногу може да се зема преку листовите. Предуслов за сите ѓубрива добиени на база на соли растворливи во вода е солите во нив брзо да се раствораат во водата, без да има остатоци од нерастворливи делови. Според тоа, најчесто пред да бидат растворени во вода, солите мора добро да се иситнат до гранули со мали димензии. За хортикултурните растенија посебно се погодни соли што се базирани на нитрати.

4.2. Фолијарни ѓубрива (ѓубрива што се нанесуваат врз листовите на растенијата)

Од пред повеќе од 100 години познато е дека хранливите материи може да бидат земени и преку листовите на растенијата. Меѓутоа, со ретки исклучоци, растенијата не може целосно да бидат снабдени со хранливи материи само преку листовите, бидејќи некои рамнолисни растенија, како што се компирите, не може да апсорбираат хранливи материи преку листовите [1].

Фолијарните ѓубрива се суплементи (додатоци) за почвените ѓубрива. Притоа, треба да се внимава ѓубривата правилно да се аплицираат, со цел фолијарните растенија максимално да ги искористат хранливите материи од нив. Во претходните неколку декади, фолијарните ѓубрива се употребувале сè пошироко и за различни култури, а не само за специјални растенија и на ограничени локации.

Фолијарните ѓубрива се супстанции што содржат примарни нутриенти или микронутриенти што се аплицираат врз листовите и се апсорбираат од листовите.

Најпознат претставник од фолијарните ѓубрива е уреата (содржи 46 % N) [1, 11-13]. Уреата е лесно растворлива во вода и многу брзо се апсорбира од страна на растенијата преку листовите. Поради тоа уреата често се користи како компонента на течните ѓубрива и на ѓубривата во форма на суспензии. Во фолијарните ѓубрива може по потреба да се додаваат и други микрохранливи елементи. Како фолијарни ѓубрива често се користат органски раствори со органски компоненти (како на пример, аминокиселини), потоа лесно растворливи неоргански соли (калиум нитрат или микроелементи во форма на сулфати), како и мешавина од соли што содржат макро и микроелементи.

4.2.1. Производство на фолијарни ѓубрива. Цврстите фолијарни ѓубрива се произведуваат со мешање на соли што се лесно растворливи во вода. Пред да се аплицираат, овие ѓубрива се раствораат во вода и се спремаат за распрскување. Покрај цврсти, постојат и течни фолијарни ѓубрива, а постојат и суспензии од фолијарни ѓубрива. Кај суспензиите се додаваат супстанции што спречуваат да дојде до исталожување на цврсти компоненти од суспензијата [1].

4.2.2. Апликација на фолијарните ѓубрива. Со цел да се постигне оптимална искористеност на хранливите материи преку нанесување на фолијарните ѓубрива врз листовите од растенијата, солите на хранливите елементи од ѓубривата мора да останат што е можно подолго во форма на раствори врз површината од листовите. Поради тоа, се препорачува распрскување на фолијарните ѓубрива во доцните вечерни часови или

при облачно време, а не во текот на сончеви периоди. Во зависност од осетливоста на листовите и од концентрацијата на фолијарниот спреј, апликацијата при сончево и топло време може да предизвика горење и оштетување на листовите.

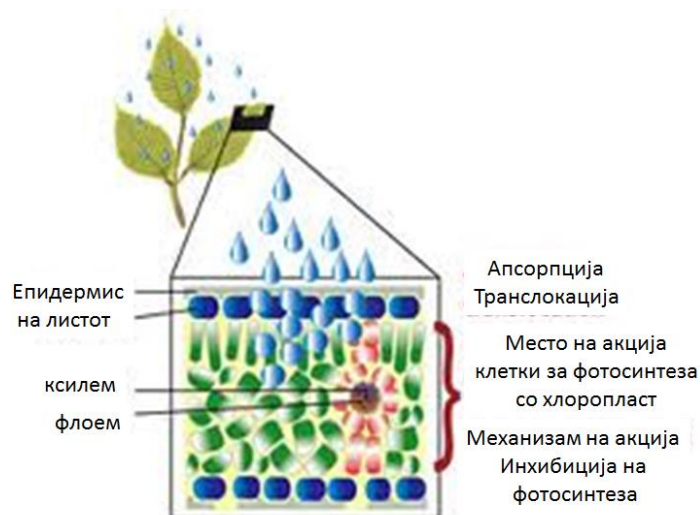


Слика 23. Распрскување на фолијарни ѓубрива

Во табела 12 се дадени времињата што се неопходни да се постигне 50% апсорпција од хранливите материи што се аплицираат како фолијарни ѓубрива врз листовите на мешункасти растенија.

Табела 12. Брзини на апсорпција на одредени нутриенти од страна на растенијата [11]

Нутриент	Време за кое се прима 50 % од нутриентот
Азот, N	1-6 часа
Фосфати, PO_4^{3-}	2,5-6 дена
Поташа	1-4 дена
Калциум, Ca	1-4 дена
Сулфур, S	5-10 дена
Магнезиум, Mg	1 час (се примаат 20 %)
Железо, Fe	24 часа (се примаат 8 %)
Манган, Mn	1-2 дена
Цинк, Zn	1 ден
Молибден, Mo	10-20 дена



Слика 24. Пристап и транспортни механизми на хранливите материи во листовите

Нутриентите што се распрскани врз површината на листовите може да се транспортираат на три начини до клетките на листовите. Откако површината на листот (кожата на листот) ќе се напрска со спреј од фолијарно ѓубриво, истата набабрува, при што се зголемува растојанието помеѓу восочните плочи и кожата на листот. Како резултат на овој феномен, хранливите материи можат да дифундираат низ кожата на листовите до сидовите на клетките (слика 24). Потоа, нутриентите може да дифундираат во просторот околу епидермалните клетки и до клеточните мембрани.

Таму тие можат да бидат апсорбирани или може да дифундираат низ сидот на клетките или уште подлабоко во структурата на листовите, каде што може да бидат апсорбирани од страна на паренхимските клетки. Нутриентите што се апсорбирани од епидермалните клетки може да се трансферираат до други клетки со помош на цитоплазматските влакна што се поврзани со клетките.

Доколку во фолијарните ѓубрива има и сурфактанти (површински активни супстанции), тогаш можеен е и трет пат на трансфер на хранливите материи. При овој начин на трансфер, хранливите материи може да поминат преку стомата во воздушниот простор на листовите.

4.2.3. Причини за употреба на фолијарни ѓубрива

Фолијарните ѓубрива се аплицираат со цел да ги надополнат недостатоците од хранливи материи кај растенијата. Доколку недостатоците од конкретни хранливи материи кај растенијата можат да бидат препознаени, тогаш неопходниот нутриент што недостасува може да биде аплициран во форма на спреј преку листовите. Доколку пак не може лесно да се препознае од кој елемент има недостаток во растенијата, тогаш

може да се употреби комплексно (составено од повеќе компоненти) фолијарно ѓубриво.

Друга причина за апликација на фолијарните ѓубрива е да се надополнат недостатоците од хранливи материи што можат сериозно да го намалат приносот или квалитетот на родот. За зголемување на квалитетот на растенијата се употребуваат фолијарни ѓубрива главно кај специфични типови на култури како грозјето, овошките и зеленчукот.

4.2.4. Предности и недостатоци од употребата на фолијарни ѓубрива

Главните *предности* од апликациите на фолијарните ѓубрива се следниве: хранливите материи дејствуваат многу брзо; искористеноста на нутриентите е прилично висока; нутриентите се ставаат на местата од растенијата каде што се потребни; постојат мали ризици од губење на хранливите материи и од загадување на околината и подземните води при нивно истекување; апликацијата на овие ѓубрива може да се комбинира со потребни количества на микронутриенти; можат да се комбинираат и со пестициди [1, 12, 13].

Главните *недостатоци* од употребата на фолијарни ѓубрива се краткото време на нивно дејство; количината на примарни хранливи материи нанесени преку фолијарни ѓубрива е релативно мала; се нанесуваат само при погодни временски услови.

4.2.5. Комбинација на фолијарните ѓубрива со пестициди

Фолијарните ѓубрива често се комбинираат со пестициди поради следниве причини: да се намалат трошоците за апликација, бидејќи апликацијата на пестицидите е секако неопходна; да се редуцира стресот поради апликација на некои пестициди (хербицидите на пример); да се стабилизираат и оптимизираат пестицидите во поглед на рН и на количината на електролити; да се намали испарувањето при пониска влажност на воздухот; и да се намали површинскиот напон на водата.

4.3. Микрохранливи елементи

Најважни микрохранливи елементи (се нарекуваат и микронутриенти, или елементи во траги) за растенијата се: железо, манган, бор, цинк, бакар, селен и молибден. Бидејќи, кај растенијата често се јавуваат болести поврзани со недостаток од

микроелементи, прихранувањето на растенијата со вакви елементи денес е неопходност. Поради тоа, денес се произведуваат сè поголем број на комерцијални ѓубрива што содржат микроелементи. Поимот микроелемент (или микронутриент) означува дека овие елементи се потребни во мали количини, *најчесто потребно е само 1–100 g по хектар годишно од микроелементите*. Овие мали количини на микроелементи се неопходни за растенијата [1].

Меѓутоа, доколку дојде до значително зголемување на концентрацијата од микроелементите во почвите, тогаш може да се јават сериозни намалувања во приносите. Посебно за бор, разликите помеѓу неопходните количини и вишоците што може да предизвикаат штети се прилично мали. Аплицирањето на микроелементи може да се врши и преку цврсти ѓубрива (прихранување преку корените) и преку фолијарни ѓубрива (тогаш тие се аплицираат врз листовите на растенијата).

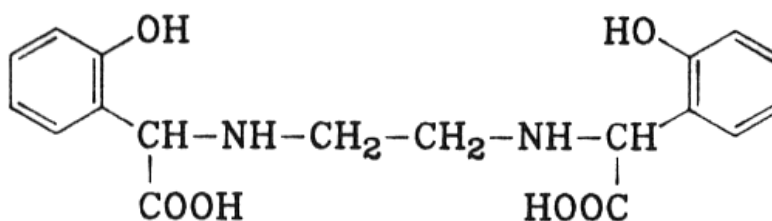
4.3.1. Форми на микрохранливи елементи

Микрохранливите елементи се употребуваат во следниве форми: 1) во форма на различни метални соли (сулфати, хлориди, нитрати); 2) во форма на сомелени оксиди; 3) во форма на спрашени соли. Во табела 13 се дадени микронутриентите што најчесто се во употреба. Во табелата се дадени и податоци за анализата на нутриентите, нивната растворливост во вода, како и податоци за разни вештачки ѓубрива каде што се аплицираат микрохранливите елементи. Покрај тие микроелементи што се дадени во табела 13, во пракса се употребуваат и нитрати, хлориди на железо, манган, бакар и цинк, посебно во концентрираните ѓубрива. Хлоридите и нитратите се употребуваат како анјони кај микрохранливите елементи затоа што тие се добро растворливи во вода (пример 268 g на 100 g H_2O е растворливоста на железо II нитрат хексахидрат- $Fe(NO_3)_2 \times 6H_2O$, или 400 g во 100 g H_2O е растворливоста на железо III хлорид хексахидрат $FeCl_3 \times 6H_2O$; високи вредности за растворливост во вода имаат и голем број на хлориди и нитрати на манган, бакар и кобалт). Сепак, треба да се нагласи дека голем број на растенија се осетливи на големи количини на хлориди. Количините на хлориди што се аплицираат преку фолијарните ѓубрива не претставуваат проблем за растенијата. Кога микроелементите се аплицираат во форма на сулфати и нитрати, тогаш преку овие анјони се внесува и дополнителен хранлив елемент (сулфур или азот, соодветно).

Табела 13. Ѓубрива со микрохранливи елементи (микронутриенти) [11]

Супстанции/продукти	Формула	Состав/ %	Растворливост/ g во 100 g вода	Употреба
Технички соли				
Железо II сулфат хептахидрат	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	19.5	62.3	точно ѓубриво
Манган II сулфат монохидрат	$MnSO_4 \cdot H_2O$	32	63.0	хранлива сол
Бакар II сулфат пентахидрат	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	25	36.0	мешавина, цврста
Цинк II сулфат монохидрат	$ZnSO_4 \cdot H_2O$	35.5	63.7	еднокомпонентна и
Цинк II сулфат хептахидрат	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	22	165.5	со повеќе нутриенти
Борна киселина	H_3BO_3	17		
Колеманит (минерал на бор)	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	11		
Натриум октаборат тетрахидрат	$Na_2B_8O_{13} \cdot 4H_2O$	20.8	9.5	мултимикронутриенти
Хексаамониум хептамолибдат тетрахидрат	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	54		цврсти еднокомпонентни и
Оксиди				
Манган диоксид (минерал)	MnO_2	45		повеќекомпонентни ѓубрива
Цинк оксид (резидуален цинк)	ZnO	69		мултикомпонентни ѓубрива
Молибден триоксид	MoO_3	60		
Згура				
Бакарна згура		2 Cu, 0.05 Co		ѓубрива со микроелементи
Метално брашно		20 Mn, 10 Fe		
Манганово брашно		0.5 Zn, 0.25 Cu		ѓубрива со микроелементи
Бакарно брашно		2.6-25 Cu		

Бидејќи железото најчесто во почвите е поврзано во форма на фосфати или оксиди, најпрво биле дизајнирани органски комплексообразувачи (хелатори) за овој елемент. Еден успешен комплексообразувач за железото е ethylenediamine di(*o*-hydroxyphenylacetic acid) (EDDHA) (структурата на EDDHA е прикажана на шемата подолу).



Структура на EDDHA

Кога се аплицираат како фолијарни ѓубрива, тогаш наместо EDDHA, подобри својства покажуваат лигандите на база на *N*-carboxylalkylamino киселини. Овие *N*-carboxylalkylamino киселини имаат голема апликација како комплексообразувачи за манган, бакар и цинк.

Како комплексатори (лиганди) за металните јони се јавуваат и соединенијата:

- EDTA етилендиамин тетраоцетна киселина;
- HEDTA хидроксиетилетиленамин тетраоцетна киселина;
- DTPA диетилентриамин пентаоцетна киселина;
- EDDHA етилендиамин ди-(*o*-хидрокси фенилоцетна киселина).

4.3.2. Производство на ѓубрива со микрохранливи елементи

Ѓубривата што содржат микрохранливи елементи може да се сретнат комерцијално како еднокомпонентни ѓубрива со микрохранливи елементи, мешавина од микрохранливи елементи, но и како нормални NPK ѓубрива што содржат микрохранливи елементи. Сите овие форми на ѓубрива комерцијално се достапни како течни и како цврсти ѓубрива. Ѓубривата со микрохранливи елементи што се во цврста состојба претежно се произведуваат во форма на ситни микрокристали кои лесно се растворот во вода и потоа можат да се аплицираат врз листовите од растенијата.

Ваквите ѓубрива најчесто се составени од неколку компоненти што се дадени во табела 13, како и од некои *N*-carboxylalkylamino киселински хелати што се цитирани погоре. Цврстите ѓубрива со микрохранливи елементи што се аплицираат врз почвата главно доаѓаат комерцијално во форма на метални прашоци. Овие ѓубрива најчесто се

добиваат при преработката на отпадните материи во индустријата за производство на манган, или во индустријата за некои легури. Почетниот материјал за производство на вакви ѓубрива се меле до гранули со големина помеѓу 0.25 и 1.5 mm.

Цврстите еднокомпонентни ѓубрива со микрохранливи елементи што содржат и комплексирачки хелатори може да се произведат на различни начини. Една техника е со мелење на метални сулфати во присуство на хелаторски лиганди (во многу случаи кај овие ѓубрива се додаваат и борати, молибдати или магнезиум сулфат). Притоа, кога цврстата мешавина ќе се раствори во вода, тогаш доаѓа до комплексирање на металните хранливи јони со хелаторските лиганди. Втор начин на добивање на вакви ѓубрива е со мешање и растворање на хелаторски киселини (лиганди) со метални оксиди во вода при покачени температури. Притоа, компонентите што не може да се комплексираат (како борати и молибдати) се додаваат во смесата. Смесата интензивно се меша, се филтрира и се суши со метода на распрскување или со кристализација. На идентичен начин (само без сушење со распрскување или кристализација) може да се произведат и течни ѓубрива што содржат микронутриенти. При производството на NPK ѓубрива збогатени со микрохранливи елементи, микрохранливите материи најчесто се додаваат пред процесот на кристализација и гранулација. Во случај пак на течни ѓубрива, микрохранливите материи и хелаторите се раствораат заедно со примарните (макро) елементи во процесот на производство на ѓубривата.

4.3.3. Комерцијални ѓубрива со микрохранливи елементи

Денес во Европа повеќе фирми произведуваат ѓубрива со микрохранливи елементи за комерцијални цели. Најголем дел од микрохранливите елементи кај овие ѓубрива се во хелатна форма. Во табела 14 се дадени некои фирми и примери од нивните продукти.

4.3.4. Употреба на ѓубрива со микрохранливи елементи

Со цел да се надмине недостатокот од микрохранливи елементи во почвите, треба да се примени ѓубрење на почвите со ѓубрива збогатени со микроелементи. Притоа, содржината на додадени микроелементи треба да ја надминува содржината на истите тие елементи што се земени од почвата, или пак овие ѓубрива директно како фолијарни ѓубрива да се нанесат врз листовите на растенијата.

Табела 14. Некои типови комерцијални ѓубрива со микрохранливи елементи [11]

Компанија	Производи/комерцијални имиња/% на елементи
ABM Chemical	Nevanaid Fe, 9 % Fe (HEDTA)
(United Kingdom)	Nevanaid Fe, 7 % Fe (DTPA)
	Nevanaid Mn, 10 % MN (EDTA)
	Librel Fe-Dp, 7 % Fe (DTPA)
Allied Collooids	Librel Mn, 13 % Mn (EDTA)
(United Kingdom)	Fetrilon 13 % Fe (EDTA)
BASF	Fetrilon-Combi, 9 % MgO, 4 % Fe, 4 % Mn, 1.5 % Zn, 0.5 % B
(Germany)	0.1 % Mo (EDTA, B присутен во форма на борат а Мо е како молибдат)
	Nutribor-8 % B, 1 % Mn, 0.1 % Zn, 0.04 % Mo, 6 % N, 5 % MgO, 12 % S
	Solubor DF-17 % B
Ciba Geigy	Sequestrene DF-17.5 % B
(Switzerland)	Sequestrene 138-6 % Fe (EDDHA)
	Ferrogan 330-10 % Fe (DTPA)
Grace Rexoline	Rexene 224-Fe-7 % Fe (EDDHMA)
(Sweden)	Rexenol Cu-9 % Cu (HEDTA)
	Rexene Zn-6.5 % Zn (EDTA)

Годишните осиромашувања на почвата со микроелементи најчесто (но само делумно) се надополнуваат со ѓубрење на почвите со NPK ѓубрива што содржат адитиви и микрохранливи елементи. Најчесто, годишните потреби за хектар од микрохранливи елементи за житарици се движат во следните граници:

400–700 g манган, 260–400 g цинк, 150–200 g бор, 80–120 g бакар.

Содржините за овие микроелементи за луцерка се движат во следниве граници (по хектар на годишно ниво): 800 g манган, 300 g цинк, 80 g бакар, 50 g бор, и 0.5 g кобалт [1]. Преку процесите предизвикани од атмосферски дождови доаѓа до просечна загуба од почвите на околу 250 g манган, 250 g бор, 100 g цинк и 30 g бакар по хектар/годишно.

Според тоа, преку ѓубрењето на земјоделските површини мора да се додадат поголеми количини од тие што се потребни за растенијата, со цел да се надополнат и количините што се однесени од почвите преку врнежите. Така на пример, почвите што се осиромашени со бор треба да добијат најчесто од 1–2 kg бор, додека почвите што се дефицитарни со манган треба да добијат преку ѓубрењето околу 12–24 kg по хектар на годишно ниво. Со цел да се избегнат латентните недостатоци на микрохранливи елементи во почвите, најчесто микрохранливите елементи се аплицираат и фолијарно (преку прскање врз листовите). Ова е посебно изразено кај житариците, каде што микрохранливите елементи многу брзо се консумираат од страна на растенијата преку почвите, па потребно е нивно фолијарно надополнување.

4.4. Споро и контролирано испуштање на хранливи материи од ѓубрива

4.4.1. Вовед

Во процесите на исхрана на растенијата, почвата и растенијата претставуваат два системи што антагонистички (непријателски) се однесуваат. Имено, и почвата и растенијата истовремено се натпреваруваат за нутриентите што се наоѓаат или што се аплицираат врз почвите. Овој натпревар помеѓу растенијата и почвата за достапните хранливи материи е главната причина за само делумната искористеност на хранливите материи од страна на растенијата.

Другиот дел од хранливите материи останува имобилизиран во почвата (делумно) или се губи при процесите на денитрификација, со испарување или со испирање преку атмосферските дождови или преку наводнувањето (особено на ваков начин има големи загуби од азот). Индустијата за производство на вештачки ѓубрива има дизајнирано специјални типови на ѓубрива со чиешто аплицирање врз почвите се намалуваат (или се избегнуваат) дел од загубите од хранливите материи од почвите.

Такви ѓубрива се [1, 11, 14-16]:

- Фолијарните ѓубрива;
- Ѓубрива што функционираат со споро и контролирано испуштање на хранливи материи;
- Ѓубрива со инхибитори на процесите на нитрификација и инхибитор на ензимот уреаза;
- Стабилизираны ѓубрива.

Употребата на ѓубривата преку фолијарна апликација доведува до зголемување на процентот на примени хранливи материи од растенијата. Сепак, преку листови не е можно растенијата да се снабдат со сите неопходни хранливи елементи. Попрактичен начин е преку апликација на азотни ѓубрива во почвата, каде што ги испуштаат хранливите материи контролирано, т.е. спрема потребата на растенијата во даден период. Овие ѓубрива се т.н. ѓубрива со споро и контролирано испуштање на хранливи материи.

4.4.2. Терминологија

Организацијата „The Association of American Plant Food Control Officials“- (AAPFCO) ја дава следната дефиниција: „Секое задоцнување во поглед на достапноста на хранливите материи може да се случи поради различни механизми. Како главни причини се контролирана растворливост на хранливите материи во вода, спората хидролиза на водорастворливите материи со мала молекулска маса, или од непознати причини“. Официјално не постои разлика помеѓу ѓубривата што бавно испуштаат хранливи материи кон почвата и ѓубрива со контролирано испуштање на хранливи материи во почвата.

Сепак, хранливите материи на база на азот што можат да се разложат под дејство на микроорганизми (како што се уреа-формалдехид и други уреа-алдехидни раствори) најчесто се класифицираат во групата на ѓубрива со споро испуштање на хранливите материи.

Ѓубривата што доаѓаат во форма на капсули или во специјални пакувања се класифицираат како ѓубрива со контролирано испуштање на хранливите материи [14-16].

4.4.3. Предности и недостатоци

Ѓубривата со споро и контролирано испуштање на хранливите материи ја намалуваат токсичноста, посебно кога се употребуваат заедно со расадот (семето). Токсичноста од конвенционалните ѓубрива се јавува поради високите концентрации што се создаваат поради брзото растворање на материите од ѓубривото во почвите. Според тоа, употребата на ѓубрива со споро и контролирано испуштање на хранливите материи овозможува апликација на поголеми количини на ѓубрива во контролирани временски периоди во текот на развојот на растенијата. Со примена на овие ѓубрива значително се штеди на енергија и работна сила, бидејќи тие ѓубрива се аплицираат

само еднаш, при што се регулира споро (но константно) нивното испуштање на хранливи материи во почвите. Со ваков начин на ѓубрење се намалуваат и загубите на азот што во форма на амонијак испарува од почвите кон атмосферата, па истовремено делуваат и како заштитници на околината.

Сепак, се уште не постојат стандардни методи за веродостојно определување на хранливите материи од аплицирани ѓубрива со споро и контролирано испуштање на хранливи материи. Кај уреа-формалдехидните ѓубрива се јавуваат проблеми поради постоењето на можност за слабо или целосно неиспуштање на азотните материи. Покрај тоа, кај сулфурните ѓубрива можно е да дојде до многу брзо испуштање на хранливите материи во почвата, при што може да настанат штети на зелените делови од растенијата. Последователната употреба на ѓубривата со контролирано испуштање на хранливи материи на база на сулфур-уреа може да доведе до закиселување на почвите. Сепак, главен недостаток на овие ѓубрива е цената, којашто е многу повисока во однос на класичните комерцијални цврсти и течни ѓубрива. Според тоа, овие ѓубрива се користат најчесто за почвите во стакленици, цветни украсни градини, тревни површини во детски градинки, голф терени и сл.

4.4.4. Типови на ѓубрива со споро и контролирано испуштање на хранливи материи

Најчести типови од овие ѓубрива се:

- 1) Кондензациони продукти на уреа како уреа-формалдехид (ѓубрива со споро испуштање на хранливи материи);
- 2) Ѓубрива со контролирано испуштање на хранливи материи во форма на капсули;



Слика 25. Приказ на ѓубрива со споро испуштање на хранливи материи
4.4.4.1. Уреа-алдехидни ѓубрива со споро испуштање на хранливите материи

Три типови на уреа-формалдехидни ѓубрива се комерцијално достапни, а тоа се:

- 1) Уреа-формалдехид (UF);
- 2) Уреа-изобутиралалдехид (IBDU/Isodur);
- 3) Уреа-ацеталдехид/кротоналдехид (CDU/Crotodur).

Првите типови на уреа-формалдехидни ѓубрива се со најголема примена од сите ѓубрива со споро испуштање на хранливи материи што комерцијално се присутни на пазарот за вештачки ѓубрива [1, 14-16].

4.4.4.2. Уреа-формалдехид кондензациони продукти

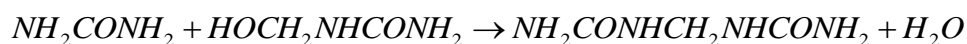
Според дефиницијата на American Association of Plant Food Control Officials (AAPFCO) најстар тип на кондензат на уреата е уреа-формалдехидот.

Уште во 1924 година, Badische Anilin & Soda-Fabrik (сегашна BASF) го имаат регистрирано првиот патент (DRP 431 585) за уреа-формалдехидни кондензациони ѓубрива. Уреатните форми на ѓубрива се мешавина од метилен-уреа олигомери со разни моларни маси и со различни должини на страничните вериги, па според тоа се разликуваат и по нивната растворливост во вода. Овие ѓубрива содржат и дел од уреа што не е кондензирана.

4.4.4.2.1. Производство

Производството на уреа-формалдехидните ѓубрива се одвива во два чекори:

$$NH_2CONH_2 + CH_2O \rightarrow HOCH_2NHCONH_2 \rightarrow CH_2O + HOCH_2NHCONH_2 \rightarrow HOCH_2NHCONHCH_2OH$$
Најпрво доаѓа до комбинација на уреата и формалдехидот при што се добиваат два интермедиерни продукти монометил и диметилуреа. Потоа, во кисела средина овие метилоуреатни деривати реагираат со уреата и даваат различни олигомери од метилен уреа:



При производството на грануларни уреа-формалдехидни ѓубрива водата мора да се отстрани со испарување. Најголем проблем при производството на овие типови на ѓубрива е добивањето на големи олигополимерни продукти што тешко се раствораат во вода, па некогаш тие олигополимери многу тешко можат да бидат апсорбирани од растенијата.

4.4.4.2.2. Својства

Уреа-формалдехидните продукти се разделуваат во следниве три фракции:

1) Фракција I: резидуи на уреа, метилendiуреа и диметилен триуреа што се растворливи во ладна вода на 25 °C. Во зависност од температурата на почвите, достапноста на азотот од Фракцијата I е спор;

2) Фракција II: резидуи како разни метилен уреа деривати со среден страничен јаглороден синцир што се растворливи во топла вода загреена на 100 °C. Кај оваа фракција, азотот се ослободува малку поспоро од тој азот од фракцијата I;

3) Фракција III: метилен уреа деривати со долг страничен јаглеводороден синцир, што не се растворливи во топла вода. Кај оваа фракција, азотот е скоро недостапен за растенијата, или многу бавно се ослободува. Според тоа, колку ѓубривата содржат фракции на деривати од метилен уреа со подолг страничен јаглороден синцир, толку азотот од тие ѓубрива ќе биде потешко достапен за растенијата. Поради тоа, денес комерцијално најчесто се достапни ѓубрива кај кои метилен уреа дериватите имаат краток страничен синцир и фракцијата на овие деривати треба да е поголема од 60%.

Комерцијалните производи на ваквите ѓубрива се во форма на бели или безбојни прашоци или гранули. Најкарактеристичните својства на два типа на уреа-формалдехидни ѓубрива (Nitroform и Azolon) се дадени во табела 15.

Табела 15. Својства на два типа на уреа-формалдехидни ѓубрива [11]

Својства	Nitroform	Azolon
Вкупен N, %	37.4	38.0
Нерастворливи во ладна вода %	26.9	26.0
Растворливост во топла вода %	15.4	10.4
Индекс на активност	43	60
Густина t/m ³		0.75
Големина на гранули/mm	0.5-2.0	1.0-4

4.4.4.2.3. Апликација

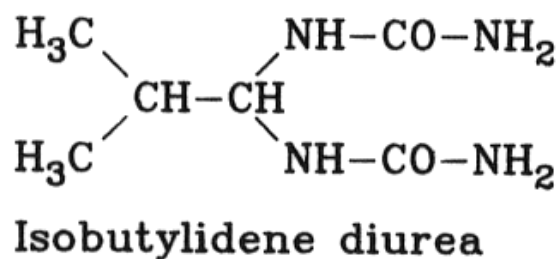
Ослободувањето на достапниот азот за растенијата од уреа-формалдехидните ѓубрива најчесто се одвива преку микробиолошка декомпозиција и растворање преку хидролиза на добиените продукти. Според тоа, факторите од кои зависи микробиолошката активност во почвите (температурата, влажноста, присуството на кислород, pH) ќе влијаат и на брзината на испуштање на азотот од овие типови на ѓубрива. Овие ѓубрива главно се во употреба во потоплите климатски региони (Медитеранот во Европа или југозападните делови на САД).

4.4.4.3. Други типови на уреа-алдехидни кондензациони производи

Поради високите цени на овие типови на ѓубрива на база на уреа-алдехид, комерцијално се достапни само уште два вакви продукти и тоа: Isodur (уреа + изобутиралдехид) и Crotodur (уреа + ацеталдехид или кротоналдехид).

Isodur (изобутилиден-диуреа)

Продуктите што се добиени со реакција на уреа и изобутиралдехид најчесто содржат изобутилиден уреа (Isodur=Isobutylidene diurea) во најголема количина [17].



Добивање

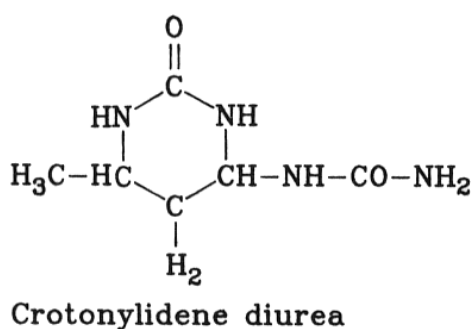
Изобутилиден-диуреа се произведува со кондензација од изобутиралалдехид и уреа. Спротивно на ѓубривата од типот уреа-формалдехид, при реакцијата на изобутиралалдехид со уреа како продукт се добива само еден олигомер. За да се добие оптимална содржина на Isodur потребно е навреме да се сопре реакцијата со неутрализација на Isodur. Изобутилиден диуреа главно се произведува во Јапонија и во Германија (во фабриките на Mitsubishi и BASF) [1, 11, 15, 17].

Својства и апликација

Изобутилиден диуреа е бела кристална супстанца што теоретски содржи 32.18 wt% N. Според дефиницијата на AAPFCO потребно е да има 30 wt% N во изобутилиден-диуреа, од кои 90% треба да бидат растворливи во вода пред процесот на мелење. Бидејќи изобутилиден-диуреа е скоро целосно растворлив во топла вода, содржината на азот многу бавно се испушта во почвата. Азотот се испушта од изобутилиден-диуреата преку хидролиза, и брзината на хидролизата зависи од процентот на влага во почвата и од рН на почвите, како и од температурата. При процесот на хидролиза и двете молекули на уреа што се во составот на изобутилиден-диуреа можат да бидат ослободени и да бидат апсорбирани од почвата каде што се аплицирани вакви ѓубрива. Брзината на ослободување на азотот е функција од големина на гранулите: притоа, колку гранулите се поситни, толку побрзо се испушта азотот од нив. Изобутилиден-диуреа е нестабилен во кисела средина, при што тој се разложува на почетните материјали. Според тоа, во кисели почви изобутилиден-диуреата побрзо ќе го испушта азотот кон почвата. Од употребата на изобутилиден-диуреа повремено се забележуваат фитотоксични ефекти кога се употребува во стакленици [17].

Бидејќи разложувањето на изобутилиден-диуреа е независно од микроорганизмите присутни во почвата, ова ѓубриво е соодветно за апликација и при ниски температури.

Crotodur (Кротонилиден диуреа)



Кротонилиден диуреа или Crotodur е смеса од 75–80 масени% на crotonylidene diurea (2 mol уреа + 2 mol ацеталдехид) и 15–20 масени% од 5- оксиетилкротонилиден диуреа (2- охо-4-methyl-5-oxyethyl-6-ureidohexahydropyridine), 2 mol уреа + 3 mol ацеталдехид), 5–7 масени% калиум сулфат- K_2SO_4 [14-16].

Производство. Crotodur (патентиран е како продукт во 1959 година) се произведува при киселински катализирана реакција на уреа со ацеталдехид (во фабриката Chisso

Corp., Japan) или со уреа и кротоналдехид (во фабриката BASF, Germany). Основниот раствор се неутрализира, при што Crotodur се изолира од смесата во форма на бела правлива материја со филтрација.

Својства на Crotodur. Crotodur содржи околу 85 масени% до > 90 масени% чист кротонилиден диуреа. Crotodur е скоро целосно нерастворлив во вода, но добро растворлив во топла вода. Спротивно на изобутилиден диуреа, ослободувањето на азотот од кротонилиден диуреа зависи од хидролизата, но и од микробиолошката активност. Притоа, само молекулите на уреа од страничниот синцир во позиција 6 можат да се ослободат при хидролиза на Crotodur. Уреата што се наоѓа во цикличниот прстен на Crotodur може да се ослободи само под дејство на микроорганизми. Големината на честичките од Crotodur влијае врз брзината на ослободување на азотот од овие ѓубрива. Во Јапонија и Европа, Crotodur најчесто се употребува за исхрана на тревници и во специјално земјоделство како единично азотно ѓубриво или како NPK ѓубриво.

4.4.4.5. Процесирање на уреа-алдехидните кондензати со други ѓубрива

Сите кондензати на база уреа-алдехид како уреата, IBDU, Isodur и Crotodur можат понатаму да се процесираат и да се гранулираат заедно со другите конвенционални ѓубрива што имаат брзо достапни хранливи елементи.

На таков начин се добиваат ѓубрива со брзо достапни и споро достапни хранливи материи. Сепак, при подготвување на ваквите ѓубрива треба да се внимава рН да биде помеѓу 5.0 и 5.5 температурата под 90 °C, со цел да се спречи хидролизата, или пак во случаите на уреа да се спречи понатамошната кондензација до олигомери.

Комерцијални продукти и трговски имиња

Постојат голем број на комерцијално достапни ѓубрива што дејствуваат со споро ослободување на хранливите материи во почвата што се базирани на уреа во сооднос 38–0–0, метиленуреа во сооднос 40–0–0, IBDU 31–0–0 и CDU 31–0–0, кои се класифицирани како еднокомпонентни ѓубрива, а можат да се произведуваат и во комбинација со P, K и со секундарни хранливи микроелементи во цврста форма како и во форма на суспензии.

Некои од комерцијалните имиња на овие ѓубрива се: Scotts Granuform, Scotts MU-40, ProGrow, ProTurf (The Scotts Company); Nitroform, Nutralene (Omniscology,

Inc./AgrEvo); Plantosan, Nitroform, Nutralene, Azolon (Aglukon), Hydroform, Hydrolene (Hydroagri US). Folocron, CoRoN (CoRoN Corp.); Isodur (Floranid), Crotodur (Triabon) (BASF); Azorit (EniChem); Urea – formaldehyde (Mitsui Toatsu Fertilizers); IBDU (Mitsubishi Kasei); CDU (Chisso). Во загради се дадени фабриките каде се произведуваат овие ѓубрива. Анализите на некои ѓубрива што содржат Isodur и Crotodur се прикажани во табела 16.

Табела 16. Физички и хемиски својства на три комерцијални ѓубрива што содржат Isodur или Crotodur [11]

Својства	Floranid permanent 15+9+15+2	Floranid N32	Triabon 16+8+12+4
Содржина на N/ %			
Вкупна	15	32	16
IBDU	5	29	
CDU			11.0
Амониум	5.8		4.0
Нитрат	4.2		
Карбамид		3.0	1.0
Фосфат (P_2O_5)	9		8
Калиум (K_2O)	15		12
Магнезиум (MgO)	2		4
Големина на гранули (mm)	0.7-2.8	0.6-2.6	1.0-3.5
Густина (kg/m^3)	960	600	820

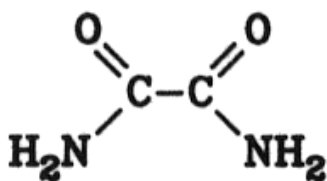
4.4.5. Други органски хемикалии присутни во ѓубривата

Важно е да се напомене дека и други органски компоненти како **оксиамиди**, **триазони** и **меламин** се пуштени во употреба како ѓубрива кај кои доаѓа до споро ослободување на хранливите материи кон почвите, но досега нема нивна комерцијална

употреба во поголеми размери во земјоделието, и се многу помалку застапени од ѓубривата базирани на уреа-формалдехид [1, 15, 17, 18]. Треба да се нагласи дека од гореспоменатите ѓубрива посебно е штетен меламинаот, кој доколку навлезе во организмот на човекот не се разложува и истиот се таложи во бубрезите и предизвикува смрт. Во Кина неодамна постоеше скандал со збогатување на млекото за новороденчиња со меламина, со што се покажувало дека млекото содржи поголема количина на белковини.

Притоа, повеќе од педесетина бебиња починаа и во скандалот беше затворена најголемата фабрика за производство на млеко во Кина, а виновниците во скандалот за збогатување на млекото со меламина беа егзекутирани.

Oxamide е диамид на оксалната киселина, содржи N околу 31.8 масени %, има *точка на топење* 419 °C, *густина на 20 °C* 1.667 g/cm³, тој е нехигроскопна, безбојна супстанца што формира игличести кристали.

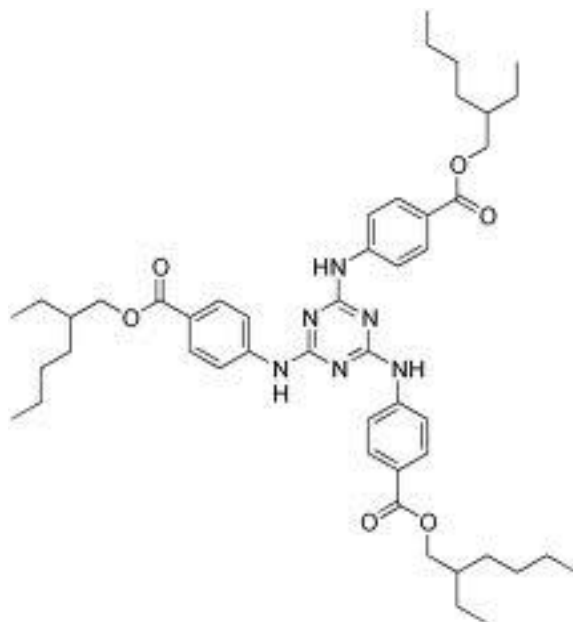


Структура на оксамид

Неговата растворливост во вода е околу 0.4 g/L. Оксамидот хидролизира во почвите, при што најпрво се трансформира во оксминска киселина и се ослободува амонијак, а потоа се трансформира во оксална киселина. Оксалната киселина е токсична за растенијата доколку понатаму не се трансформира во јаглерод диоксид во присуство на микроорганизмите од почвата. Бидејќи кај оксамидот азотот се испушта преку хидролиза, брзината на негово испуштање зависи и од големината на гранулите од овие ѓубрива.

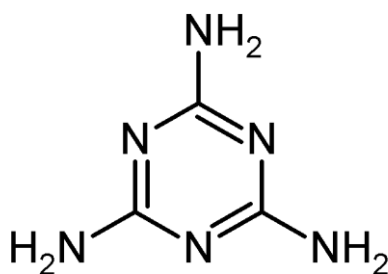
Оксамидот се произведува со оксидација на цијановодородна киселина во присуство на водороден пероксид, при што се добива цијаноген, кој потоа делумно хидролизира до оксамид. Може да се произведе и директно во еден чекор од цијановодородна киселина кислород и вода, со употреба на бакар нитрат како катализатор [1, 18]. Во Јапонија, оксамидот се произведува во количини од околу 1000 t/годишно, додека во другите земји е многу слабо застапен.

Симетрични триазони. Некои симетрични триазони се употребуваат како ѓубрива кои споро го испуштаат азотот кон почвите, посебно во уреа-триазонски раствори што содржат 28% N. Триазоните се синтетизираат со кондензација на формалдехид со уреа во присуство на органски амини или амонијак.



Комерцијални продукти и трговски имиња за симетричните триазони. Hickson Kerley, United States: N-Sure 28–0–0, N-Sure-Lite 30–0–0, Trisert 13–3–4.

Меламин-се нарекува и триаминанитрозин, е органска компонента многу богата со азот (66 масени% N) што комерцијално доаѓа во форма на прашок. Се произведува преку загревање на уреата под висок притисок во присуство на метални катализатори. Се употребува во мали количини, бидејќи постапката за негово добивање е прилично скапа. Во последно време има голем број скандали со збогатување на млекото во Кина со меламин. Додавањето на меламин во млекото го прави да биде привидно „богато“ со протеини, а во суштина тоа е супстанца што тешко се разложува и се таложи во бубрезите. Поради овие особини, ограничена е и неговата употреба како вештачко ѓубриво. Се користи главно за ѓубрење кај некои овошки.



Структура на меламина

4.4.6. Неоргански супстанции

Некои тешко растворливи неоргански соли како што се метални амониум фосфатни соли и метални калиум фосфатни соли можат да се употребат како ѓубрива што споро ги ослободуваат хранливите компоненти кон почвата.

Растворливоста на некои од овие соли во вода на 25 °C е:

$MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$ (магнезиум амониум фосфат монохидрат)	0.014 g/100 mL
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (магнезиум амониум фосфат хексахидрат)	0.018 g/100 mL
$MgKPO_4 \cdot H_2O$ (магнезиум калиум фосфат монохидрат)	0.21 g/100 mL
$MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ (магнезиум калиум фосфат хексахидрат)	0.23 g/100 mL

Ослободувањето на азотот, посебно од двојните амониумови неоргански соли зависи во голема мера од големината на гранулите на ѓубривото (споро испуштање на азот има само во случај на поголеми гранули). Добивањето на магнезиум амониум фосфат и магнезиум калиум фосфат не е посебно тешко, може да се изведе и во обични лабораториски услови, па затоа овие компоненти наоѓаат почеста примена.

Комерцијални и трговски имиња. MagAmp (магнезиум амониум фосфат; Grace Sierra Horticultural Products); EnMag (магнезиум амониум фосфат + калиум сулфат; ICI).

4.4.7. Ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со гранули што се обвивени со обвивки

Ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки се добро растворливи конвенционални ѓубрива чији хранливи материи се брзо достапни за растенијата. Овие ѓубрива, после процесот на гранулација или кристализација се обвиваат со заштитна обвивка со цел да се контролира брзината на навлегување на водата преку обвивката [15].

На тој начин се спречува брзото растворање на хранливите материи и нивното брзо земање од страна на растенијата. Според AAFSCO, дефиницијата за овие ѓубрива е: *„Продукт што е извор на хранливи материи растворливи во вода, чие ослободување во почвата е контролирано преку обвивка што е аплицирана врз гранулите или кристалите од ѓубривото“*. Овие ѓубрива се едни од најбрзорастечките комерцијални ѓубрива на пазарот во Јапонија и САД.

Нивниот удел е околу 25% од вкупно употребените ѓубрива на земјоделските површини во светот. Ваквиот брз пробив на овие ѓубрива е резултат на подобрените и ефикасни начини за нивно производство, како и можноста за контролирано (постепено) ослободување на хранливите материи од нивниот состав. Како материјали за обвивање на гранулите од овие ѓубрива тестирани се голем број на полимери, битуменски соединенија, исушени масла, восоци и сл. Од сите тестирани материјали, само три типа на обвивки имаат забележителен комерцијален успех а тоа се:

- 1) Обвивки на база на сулфур;
- 2) Обвивки на база на полимери (пр. PVDC полимери, олиолефини, уреа-формалдехидни смоли, полиетилен и сл.)
- 3) Обвивки на база на сулфур-полимери (тоа се хибридни продукти што имаат повеќе слоја во чија структура има сулфур и одредени полимери).

4.4.7.1. Ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур

Сулфурот е единствен неоргански материјал што се употребува како материјал за обвивање на гранулите од вештачките ѓубрива. Обвивањето со сулфур може да се смета како една непропустлива мембрана што споро се разградува во почвите под дејство на микроорганизмите или под дејство на хемиски и физички процеси [15]. Испуштањето на хранливите материи од овие ѓубрива зависи од дебелината на обвивката, како и од квалитетот на уреа супстратот што е во обвивката. Вкупното количество на достапен N кај ѓубривата на база на уреа што се обвива со сулфурна

обвивка зависи од дебелината на обвивката. Најчесто, комерцијалните продукти од овој тип содржат 30–42% достапен N, 6–30% S, како и некои други супстанции присутни во обвивката.



Слика 26. Форма на гранули од ѓубрива обвиени со сулфурна обвивка

4.4.7.1.1. Добивање

Најголем дел од индустриските процеси за добивање на ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур се базираат на технологија развиена во 60-тите години од минатиот век од страна на TVA (сега TVA се вика National Fertilizer and Environmental Research Center). При овие процеси, претходно загреаните гранули на уреа (на 71–82 °C) со големина на гранулите од 1.7–2.9 mm се внесуваат во хоризонтален ротирачки барабан [15]. Врз овие гранули од уреа се распрскува стопен сулфур загреан на 143 °C. Притоа, сулфурот веднаш се зацврстува при контактот со гранулите од уреа. Најголем дел од гранулите добиени на ваков начин имаат дебелина на слојот од сулфур што се движи во границите од 30 до 50 микрометри. Доколку останат непокриени места од гранулите при првото распрскување на сулфур, тие места ќе бидат прекриени во вториот степен преку додавање на парафински масла што имаат голема вискозност. Со додавање на дијатомејска земја се постигнува намалување на количината на правливата материја во системот. Обвивањето на база на сулфур не се практикува кај амониум нитратните ѓубрива со висока содржина на нитратен азот, поради опасноста од експлозија при нанесување на загреан сулфур врз амониум нитрат (амониум нитратните ѓубрива со содржина на амониум нитрат од над 48 % се сметаат за експлозивни!) [14, 15, 18].

4.4.7.1.2. Агрономски својства

Најчесто ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур, имаат доста погодни својства за споро

ослободување на хранливите материи кон почвата. Квалитетот на уреата што е обвиена со обвивка од сулфур се проценува преку брзината на ослободување на азотот кон почвата за време од седум дена. Овој параметар ако изнесува на пример 30, тоа значи дека 30% од азотот во ѓубривото се ослободил за време од седум дена. Овој процес на испуштање на толкава количина на азот за седум дена е релативно брз процес, што може да индицира дека постои мала дебелина на обвивката од сулфур. Доколку пак обвивката од сулфур е доста дебела, тоа може да значи споро испуштање или целосно неиспуштање на хранливите материи, што е непогодно за квалитетот на ѓубривото.

Најголем проблем кај сулфурните обвивки е контролирањето на дебелината на обвивката. Овие недостатоци биле причина за развивање на технологии на обвивки за ѓубрива врз база на полимерни соединенија.

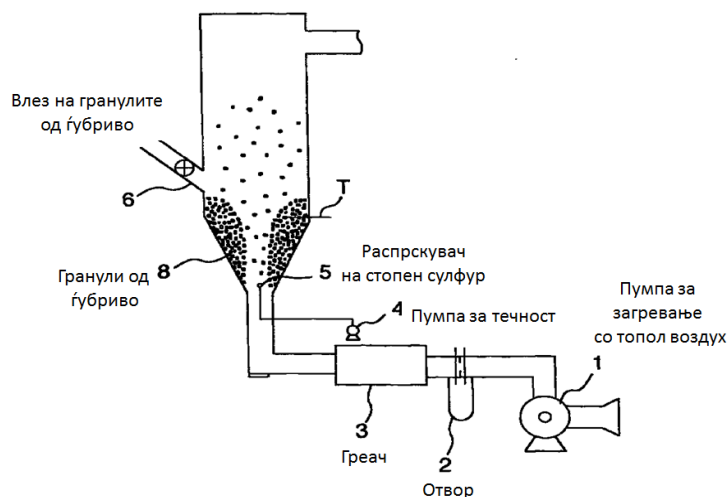
4.4.7.1.3. Комерцијални продукти и нивни трговски имиња. Ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур најчесто се еднокомпонентни азотни ѓубрива и доаѓаат под следниве имиња: Enspan 39% N (Hydro Agri, North America), уреа обвиена со обвивка од сулфур и ѓубриво-уреа обвиена со обвивка од сулфур и калиум (Nu-Gro Canada).

4.4.7.2. Ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур и полимер

Сулфур-полимерните обвивки се хибридни обвивки што ги комбинираат својствата на полимерните обвивки со обвивките на база на сулфур. На слика 27 шематски е прикажан процесот на добивање на ѓубрива со вакви обвивки.

При овој процес се добиваат грануларни ѓубрива на база на уреа каде што обвивката од сулфур е прекриена со обвивка од некој полимер. Кога стопениот полимер ќе се аплицира врз уреата којашто претходно е обвиена со топла сулфурна обвивка, доаѓа до процес на кополимеризација, при што се формира компактна униформна обвивка без дупки и празнини. Како мономери (почетни материјали од кои се врши полимеризација) во овој процес се употребуваат диизоцијанати, диетилен гликол или триетаноламин. Продуктот (обвивката) што се добива на ваков начин покажува поголема компактност, идентичност и е поцврста [14, 15].

Комерцијални продукти и трговски имиња. Комерцијалните типови на ѓубрива од овој тип (во САД) содржат од 38.5 до 42% N, 11 до 15% S и околу 2% од полимерниот изолатор. Имињата на таквите ѓубрива се: TriKote PCSCU 39–42N (Pursell Technologies), Poly-S PCSCU 38.5–40N (Scotts), and POLY PLUS PCSCU 39N (Lesco).



Слика 27. Шематски приказ на постапката за добивање на ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур [11]

4.4.7.3. Ѓубрива наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на полимери

Апликацијата на ѓубрива со контролирано ослободување на хранливите материи за исхрана на растенија се темели на механизам со строго контролирано испуштање на хранливите материи. За да се реализира еден ваков процес потребно е обвивката на гранулите од ѓубривата да биде униформна, компактна и да овозможува строга контрола врз ослободувањето на хранливите материи [15]. Такви карактеристики поседуваат некои обвивки на база на полимери. Апликацијата на вакви обвивки врз гранулите од ѓубривата овозможува строга контрола врз испуштањето на хранливи материи, при што брзината на испуштање на хранливите материи може да се регулира преку дебелината на обвивката од полимерот. Ваквите полимери претставуваат непропустливи или полупропустливи мембрани што имаат многу ситни пори во структурата. Најголем дел од полимерите што се употребуваат за оваа намена се разградуваат доста споро, така што со употреба на вакви ѓубрива врз почвите остануваат резидуи од полимери од околу 50 kg по хектар на годишно ниво. Овој податок покажува дека овие полимери се загадувачи на почвата. Но, бидејќи нивната маса е доста мала, ваквите типови на ѓубрива се применуваат во земјоделието. Најчесто полимерите во обвивките се врз база на полиетилен, полипропилен или некои кополимери.

4.4.7.3.1. Производство

Во т.н. *Sierra Process* за добивање на вакви ѓубрива, обвивката е најчесто кополимер од дициклопентадиен и некои суви или полусуви масла што се растворени

во некој органски растворувач (глицерол). Гранулите од ѓубривата се обвиваат со најмалку две обвивки од овие кополимери во ротационен барабан што оперира на температури од 65–70 °C [15]. Со додавање на fino иситнети неоргански соли во процесот на нанесување на обвивките (како силикат) се добиваат обвивки што овозможуваат испуштање на хранливите материи што ќе зависи од температурата. При постапката за добивање на вакви ѓубрива, врел 5 % раствор од материјалот (полимерот) за обвивање на гранулите (претходно растворен во некој органски растворувач) се распрскува врз топлите гранули од ѓубривото, при што растворувачот веднаш испарува на температури од 60–70 °C. Полиолефини, етилен, етилен-винил ацетат и мешавини од овие супстанции се употребуваат како материјали за правење на полимерните обвивки.

Притоа, продорноста на водата низ полимерната обвивка се регулира преку менување на односот на етилен винил ацетат (има поголема пропустливост) и полиетилен (мала пропустливост) .

4.4.7.3.2. Комерцијални производи и трговски имиња. Најчесто ѓубривото уреа (40–0–0 и 38–0–0) е предмет на обвивање со полимери, но исто така и ѓубривата калиум хлорид/калиум сулфат, NP (азотно-фосфорни), NK (азотно-калиумови), и амониум нитратните ѓубрива можат да бидат обвиени со полимерни обвивки.

Трговски имиња. The Scotts Company, US: Osmocote, Osmocote Plus (NPKs + MgO + TEs), High-N, Sierra, и Sierrablen; Prokote, Scottkote. Chisso Corp., Japan: Meister (urea, KCl and K₂SO₄) Lp and Long, Nutricote (NP, NK, NPK). Pursell Technologies Inc., US: POLYON lines (PC-U, PC-SOP, PC-NPK, PC-MAP, PCKNO₃). Agrium, Canada: Duration and ESN (clay-coated PCU). Aglukon Spezialdünger, Germany: Plantacote Depot, Plantacote Control (NPK), and Plantacote Mix. BASF, Germany: Basacote (NPK + TE). Haifa Chemicals, Israel: Multicote 4 (PCNPK, PC-U, PC-KNO₃). Asahi Chemical Ind., Japan: Nutricote. Mitsubishi Chemical, Japan: M cote (PCU).

4.4.8. Супергранули

Споро ослободување на хранливи материи може да се изврши и преку дополнителна гранулација на конвенционалните ѓубрива, при што се добиваат ѓубрива во форма на плочки или таблети што потоа може да се аплицираат.

4.4.9. Легислатива за ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки

Во САД 50 сојузни држави ги имаат регулирано законските обврски во поглед на составот и квалитетот на ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур или полимери. Во Европската Унија се уште нема регулација за карактеристиките и нормативите на ѓубривата наменети за контролирано испуштање на хранливите материи со обвивки на база на сулфур или на полимерни обвивки. Сепак, за некои посебни ѓубрива од овие типови има некои норми, а истите можат да се најдат и во Правилникот за вештачки ѓубрива на Република Македонија од 2009 година. Според Европската Унија, за продукт што се класифицира како ѓубриво со споро ослободување на хранливите материи важи дефиницијата дека тоа е секое ѓубриво што ги исполнува следниве критериуми: 1) Да не испушта повеќе од 15% хранливи материи во текот на 24 h на температура од 25 °C; 2) Да не испушта повеќе од 75% во текот на 28 дена на температура од 25 °C.

4.5. Процеси на нитрификација и инхибитори на ензимот уреаза

4.5.1. Вовед

Амониум (NH_4^+) јоните што се присутни во почвите, без разлика дали доаѓаат од разградувањето на органските материи од почвата или доаѓаат од аплицираното вештачко ѓубриво, без исклучок се оксидираат до нитрити (NO_2^-) и нитрати (NO_3^-).

Бактериите од класата *Nitrosomonas spp.* ја овозможуваат оксидацијата на амониум јоните до нитрити. Потоа нитритите многу брзо се оксидираат до нитрати под дејство на микроорганизмите од класата *Nitrobacter* и *Nitrosolobus*, па на тој начин не доаѓа до акумулација на токсичните нитрити во почвите. Овој процес е познат како *нитрификација*.

При процесите на нитрификација како споредни продукти се формираат гасовите диазот моноксид (N_2O) и азот моноксид (NO). Нитратите се соли што се доста добро растворливи во вода и во почвениот воден раствор. Според тоа, нитратите се доста подвижни во почвите, за разлика од амонијакот што се апсорбира во почвените колоиди и амонијакот може многу лесно да биде испуштен од почвите. При неповолни

анаеробни услови нитритите може да бидат редуцирани преку процес на денитрификација до гасовит азот N_2 . Овој процес може да доведе до значителни загуби на азот од почвите [1, 11].

Доколку во почвите се додадат инхибитори за процесот на денитрификација (инхибиторите се аплицираат преку азотните ѓубрива), тогаш значително може да се намалат загубите на азот од почвите. Покрај тоа, инхибиторите ја намалуваат и емисијата на штетниот гас метан во атмосферата, а го намалуваат и испуштањето на штетните азотни оксиди во атмосферата. После аплицирањето врз почвите, амидниот азот (т.е. азотот што потекнува од амидните групи на уреата или на други NPK ѓубрива) се трансформира под дејство на ензимот уреаза преку нестабилен амониум карбамат ($H_2NCOONH_4$) до амонијак NH_3 и јаглероден диоксид CO_2 . Оваа трансформација има два главни недостатоци: 1) понекогаш се јавуваат големи загуби како резултат на испарување на амонијак, доколку се аплицира уреа како ѓубриво врз почвите во услови на висока влага; и 2) можат да се појават штети врз семето предизвикани од амонијакот и нитритите. Инхибиторите на ензимот уреаза го инхибираат или го спречуваат формирањето на уреаза, што е секогаш присутен во површинскиот слој на почвите. На овој начин се намалува брзината на хидролизата на уреата во почвите, при што се превенира трансформацијата на амидниот азот до амонијак.

4.5.2. Дефиниции

Инхибиторите на процесите на нитрификација се соединенија што ја успоруваат оксидацијата на амониум јоните под дејство на бактериите Nitrosomonas од почвите за одредено време. Според тоа, инхибиторите го контролираат испуштањето на нитратите преку процес на зачувување на азотот во форма на амонијак за подолго време. *Инхибиторите на ензимот уреаза* го спречуваат или ја намалуваат брзината на трансформација на амидниот азот од уреата до амонијак за определено време. Тоа го прават преку инхибирање на хидролитичкото дејство на ензимот уреаза врз уреата. На тој начин овие инхибитори ги намалуваат загубите од азот што настануваат преку испарување на амонијакот во атмосферата.

4.5.3. Предности и недостатоци од нитрификацијата и од инхибиторите на ензимот уреаза

Инхибиторите на процесите на нитрификација значително ги намалуваат загубите на нитратите од почвите преку стабилизирање на амониум јоните. Притоа, тие го намалуваат и испуштањето на штетните гасови N_2O и NO во атмосферата. Инхибиторите на процесите на нитрификација значително ја зголемуваат мобилноста и апсорпцијата на фосфатите во ризосферата [1, 11, 19].

Инхибиторите на ензимот уреаза ги намалуваат загубите на азот што настануваат преку испарувањето на амонијакот во атмосферата. Покрај тоа, инхибиторите на уреазата ги намалуваат и штетите кои настануваат врз семето, во случаи кога врз семето е аплицирана голема количина на ѓубрива во форма на уреа.

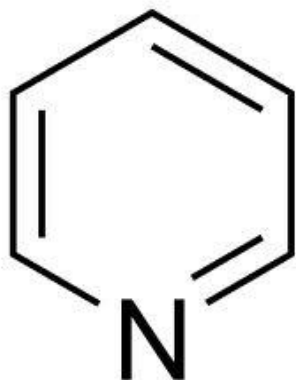
Како можни недостатоци се јавуваат процесите на зголемено испарување на амонијак (а со тоа и загуби на азот од почвите), доколку инхибиторите не се соодветно аплицирани во почвата. Освен тоа, некои инхибитори можат на подолг временски период да го спречат или оневозможат дејството на бактериите, а таквите процеси ќе бидат штетни за почвите.

4.5.4. Типови на инхибитори на процесите на нитрификација и на ензимот уреаза

Во текот на минатиот век голем број на хемикалии се тестирани како можни инхибитори за процесите на нитрификација и како инхибитори за ензимот уреаза. Од овие супстанции, голем број на нематациди, почвени инсектициди и хербициди биле тестирани како инхибитори на процесите на нитрификација. До пред 50-тина години во САД и Јапонија биле вршени експерименти со соединенијата (со комерцијални имиња) N-Serve (2-chloro-6-trichloromethylpyridine; Dow Chemical Company), AM (2-amino- 4-chloro-6-methylpyrimidine; Mitsui Toatsu Chemicals), Terrazole (5-ethylene oxide-3-trichloromethyl-1,2,4-thiodiazole; Olin Mathieson); ASU (1-amide-2-thiourea; Nitto Chemical Industry), и ATC (4-amino-1,2,4-triazole hydrochloride); со некои супституирани феноли и со голем број на триазини. Во бившиот СССР, CMP (1-carbamoyl- 3-methylpyrazole) и неговиот метаболит MP (3-methylpyrazole) биле интензивно тестирани како потенцијални инхибитори. Сепак, само производите што го имале *пиридинот* како основна форма во своите структури-пиридините, дицијанамидите и пиразолите се покажале како успешни инхибитори на процесите на нитрификација. Како инхибитори на ензимот уреаза потенцијално успешни се покажале соединенијата PPD/PPDA (phenyl phosphorodiamidate) и ATS (амониум тиосулфат). Како најуспешни инхибитори се покажале соединенијата нитрапирин

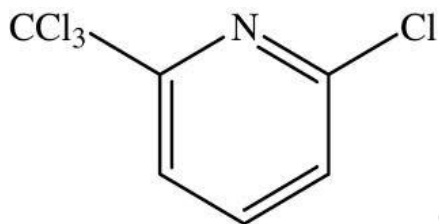
(nitrapyrin) и изоцијанамид (icyandiamide), а често се употребува и дицијанамид (dicyandiamide) [1].

4.5.4.1. Пиридини



Структура на пиридин

4.5.4.1.1. Нитрапирин



Структура на Нитрапирин (2-chloro-6-trichloromethylpyridine)

Добивање. Трихлорометил пиридинските соединенија се добиваат преку процес на фотохлорирање од метил-пиридини. Потребната количина на гасот хлор поминува во комора каде што има раствор од метил-субституиран пиридин, во присуство на хлороводородна киселина. Продуктот после реакцијата се издвојува со помош на филтрација од смесата. Nitrapyrin се произведува ексклузивно од компанијата DowElanco од САД и се дистрибуира под комерцијални име N-Serve (NS).

Својства. Нитрапирин е бела кристална супстанца со слабо сладок вкус, точка на топење од 62–63 °C. За употреба во земјоделието, нитрапирин се аплицира во форма на раствори. Комерцијалниот продукт N-Serve 24 содржи 22.2 wt% 2-chloro-6-trichloromethylpyridine, 2.5 wt% хлорирани пиридини како што се 4,6-dichloro-2-trichloromethylpyridine, и 75.32 wt% ароматични растворувачи со ксилен како основна форма. Нитрапиринот е многу селективен инхибитор кон бактериите од родот *Nitrosomonas*. Меѓутоа, покрај бактериостатски, нитрапиринот покажува и

бактерициден ефект кон овие бактерии, па така голем дел од овие почвени бактерии умираат под дејство на нитрапиринот.

Токсичност. Токсичноста на нитрапиринот не е голема. Врз човекот, нитрапиринот покажува слабо иритациско дејство врз очите. Во почвите и во растенијата, нитрапиринот хемиски и биолошки се разградува до 6-хлоропиколинска киселина, а понатаму оваа киселина се распаѓа до N_2 , Cl^- , CO_2 и H_2O .

Апликација. Препорачаната доза од нитрапирин е 1.4–5.6 L/ha на годишно ниво. Во топлите почви, нитрификацијата се инхибира за период од 6-8 недели, додека кај ладните почви инхибицијата може да трае и повеќе од 30 недели. При употребата на нитрапирин во земјоделието постојат и два недостатоци:

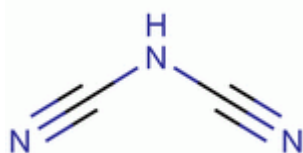
- 1) Може да испари при третирање на некои ѓубрива во процесот на складирање;
- 2) Покажува бактерициден ефект (ги убива бактериите од почвата), што понатаму има негативни импликации врз микробиолошките процеси во почвите.

4.5.4.2. Други пиридини

3,6-dichloro-2-trichloromethylpyridine е потенцијален инхибитор на процесите на нитрификација што се покажал како доста успешен. Проблем е неговото добивање бидејќи е поскапо и покомплицирано од процесот на добивање на нитрапирин [11].

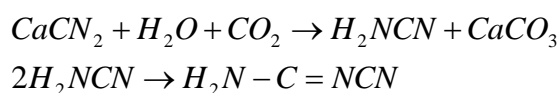
4.5.5. Дицијандиамиди

Дицијандиамидите егзистираат во две таутомерни форми. Нивното инхибиторско дејство врз процесите на нитрификација за првпат е покажано уште во 1959 година.



Структура на дицијанамидната врска

Добивање. Сите постапки за добивање на дицијандиамидите во големи количини се базираат на употреба на калциум цијанамид како основна сировина. Во првиот чекор цијанамидот се ослободува од калциум цијанамидот преку процес на карбонација од водени раствори со pH 7–8. Во вториот чекор цијанамидот се димеризира до дицијандиамид во раствори со pH од 9–10.



Дицијандиамидот се изолира од смесата со центрифугирање или со кристализација. Недостаток кај овој процес се големите трошоци за енергија што се употребуваат при добивањето на калциум карбид, што е основен материјал од кој потоа се добива калциум цијанамид- CaCN_2 ; ова придонесува за многу високи трошоци за производството на овие инхибитори.

Својства. Дицијандиамидите комерцијално се произведуваат во форма на бели кристали спакувани во кутии. Во услови на ниска влажност, можат да се чуваат неограничено долго време. Имаат многу ниска растворливост во вода (3.2 g/100 g вода при 20 °C) и содржат најмалку 65% азот. Кога ќе се аплицираат во почвите, дицијандиамидите се распаѓаат до краен продукт уреа (уреата пак, е конвенционално ѓубриво).

Дицијандиамидот има бактериостатско дејство на бактериите од родот *Nitrosomonas*. Во зависност од периодот на аплицирање на азотот во почвите, и од содржината на влагата во почвите, инхибиторското дејство на дицијандиамидот трае околу 6-8 недели.

Токсичност. Дицијандиамидот е практично нетоксична супстанца, а не пројавува ниту какви било канцерогени дејства при подолга изложеност на човекот во присуство на зголемени концентрации на дицијандиамид.

Процесирање во постапката на добивање на вештачки цијанамидни ѓубрива. Постојат проблеми доколку дицијандиамидот директно се додаде во процесот на производство на ѓубривата. Многу често тој може да се разгради при повисоки температури, или пак да не може да се залепи доволно цврсто за гранулите од ѓубривата. Фабриката BASF од Германија има развиено постапка за аплицирање на дицијандиамид кон амониум и сулфатни ѓубрива, без притоа да настане разградување на дицијандиамидот. При овој процес, вештачкото ѓубриво се гранулира на температури од 60–130 °C и се меша во ротирачки барабан во присуство на 2–4 % фино сомелен дицијандиамид со симултано додавање на 40–50 % воден раствор на $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$. Површината на материјалот од кој се добива ѓубривото одеднаш се лади, при

што се спречува разградувањето на аплицираниот дицијандиамид. На тој начин дицијандиамидот доста добро се залепува врз гранулите од вештачките ѓубрива.

Апликација. Дицијандиамидот се аплицира директно заедно со N или NPK ѓубривата во форма на раствори. Ваквите ѓубрива што содржат дицијандиамид може да се аплицираат врз сите земјоделски култури, посебно на лесни почви што се под дејство на интензивни врнежи од дожд во периодот од 6-8 недели пред апликацијата на ѓубривата. Тоа е период кога растенијата имаат релативно спор развој.

Комерцијални продукти и трговски имиња. Некои позначајни комерцијални продукти се: Ensan (BASF technical product); Basammon stabil (27 % вкупен N, од кои 1.6 % се како дицијандиамиден N (Ensan) и 13 % S); Nitrophoska stabil 12-8-17 (12 % вкупен N, од кои 1.1 % е азот во форма на дицијандиамид (Ensan), плус 2 % MgO и 7 % S). Didin; Alzon 27, Piadin и други.

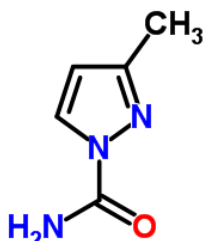
4.5.6. Пиразоли

Групата на деривати на пиразолот е најголема група на соединенија што покажуваат инхибиторски ефекти врз процесите на нитрификација [1]. Во оваа група на инхибитори спаѓаат 3-метилпиразол, 3,4-диметилпиразол, 4-хлоро-3-метипиразол, 3-метипиразол фосфат, 3,4-диметипиразол фосфат, 4-хлоро-3-метипиразол фосфат; компоненти што се добиваат при адиција на полиакрилна киселина кон 3,4-диметилпиразол и сл.

Својства. Инхибиторскиот ефект врз нитрификацијата на пиразолите е многу подобар од тој на дицијандиамидот. Меѓутоа, недостатоците на пиразолите во однос на дицијандиамидот се во нивната можност да хидролизираат (да се разложат) и тоа ги прави нестабилни, а со тоа се намалува и нивната активност во почвите. Покрај тоа, пиразолите се премногу токсични и лесно испарливи соединенија, па претставуваат потенцијална опасност за околината и за здравјето на луѓето. Најлесно испарлив е 3-метипиразолот. Металните комплекси на 3-метипиразолот се исто така многу лесно испарливи. Од сите пиразоли, најмногу е тестиран 1-карбамоил-3-метипиразолот. Ова соединение не е така лесно испарливо како 3-метипиразолот, но неговото производство е сложен процес, поради што неговата примена е многу лимитирана.

4.5.6.1. 1-карбамоил-3-метипиразол

1-карбамоил-3-метипиразол (и неговиот метаболит 3-метилпиразол) има молекулска формула $C_5H_7N_3O$. 1-карбамоил-3-метипиразол е произведен од фирмата VEB Agrochemie Piesteritz (nowSKWStickstoffwerke Piesteritz, Germany). Најмногу се употребувал во бившиот СССР и во Источна Германија.



Структура на 1-карбамоил-3-метипиразол

Добивање. 1-карбамоил-3-метипиразол (CMP) се добива од 3(5)-метилпиразол (MP) во процес во кој се додава натриум цијанат во воден раствор на азотна киселина- HNO_3 . После период од 1 h, добиениот 1-карбамоил-3-метипиразол се отстранува со филтрација, се промива со вода и се суши под вакуум пумпа. Добивката е повеќе од 90%.

Својства. 1-карбамоил-3-метипиразол има густина 630 kg/m^3 , растворливост во вода од 0.56 g/100 g , точка на топење од $123\text{--}125^\circ\text{C}$. 1-карбамоил-3-метилпиразол покажува бактериостатско, но нема бактерицидно дејство кон бактериите од родот *Nitrosomonas*.

Токсичност. 1-карбамоил-3-метипиразол покажува летална доза (LD) кај глувци (LD50) од 1580 mg/kg додека неговиот метаболит 3-метилпиразол има LD50 од 1312 mg/kg .

Апликација. 1-карбамоил-3-метипиразол најчесто се меша со цврсти ѓубрива што содржат амониум. Бидејќи 1-карбамоил-3-метипиразол лесно хидролизира и лесно испарува, тој се додава кон цврстите ѓубрива непосредно пред ѓубрењето на почвите.

Комерцијални производи и трговски имиња. До скоро не постоеја регистрирани комерцијални продукти за 1-карбамоил-3-метипиразол.

4.5.7. Преглед

Во последниве години вложени се големи напори за да се надмине проблемот со големата испарливост на пиразолните компоненти, со цел да се постигне поефикасна

апликација и инхибиција врз процесот на нитрификација, како и да се обезбеди поголемо време на чување на овие инхибитори.

Фабриката BASF дизајнира процес каде што гранулите од ѓубривата се прекриени со сол од 3-метилпиразол кои се отпорни кон испарување и кон распаѓање со додавање на органска поликиселина. На овој начин значително се намалува испарувањето на пиразолите, па процесот на нитрификација со употреба на овие пиразоли е поефикасен [19, 20].

4.5.7.1. Ѓубрива со обвивени гранули на уреа со *Neem/Neem*

Екстрактот од семето на дрвото Неем (*Azadirachta indica*) покажува значителен инхибиторски ефект врз бактериите од родот *Nitrosomonas*.

Активните компоненти од овој инхибитор содржат разни терпени, тритерпени како epinimbin, nimbin, eacetylnimbin, salanin, azadirachtin, deacetylsalanin и сл.

Токсичност. Производот не е токсичен.

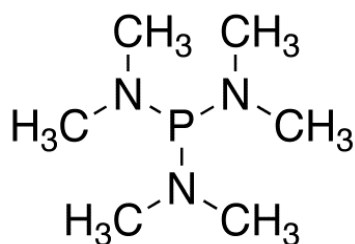
Апликација. 5 % од производот или од инхибиторот се меша со уреа во однос 1:100 пред апликацијата.

Комерцијални продукти и трговски имиња. Nimin (5–5.5 % активна компонента) е производ на Godrej Agrovat, Pirojshanagar (India).

4.5.7.2. Инхибитори на ензимот уреаза

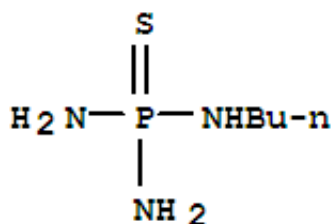
Иако од поодамна е познато дека испарувањата во форма на амонијак можат значително да ја намалат содржината на достапен азот од уреа ѓубривата, дури во 1980 година, кон почвите се аплицирани инхибитори за ензимот уреаза. Тоа биле т.н. фосфорни триамиди. Загуби дури поголеми и од 40 % од аплицираниот азот се можни кога уреата не се инкорпорира директно во почвата после апликацијата, туку стои врз почвата (посебно врз почви со високо рН или врз почви со високи температури).

Притоа, доколку уреата се аплицира врз почви што не се ораат (како што се почвите за одгледување на банани, шеќерна трска, ориз, маслодајни палми и сл.), ќе дојде до огромни загуби на азот од аплицираната уреа. За да се спречат овие загуби на азот, најчесто врз почвите се аплицираат инхибитори на ензимот уреаза што се во форма на триамиди.



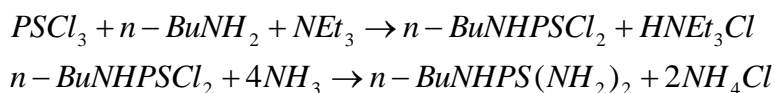
Структура на фосфорен триамид

***N*-(*n*-butyl)тиофосфат триамид (NBPT).** Инхибиторот на уреазата NBPT е најдобриот инхибитор од групата на *N*-алкил тиофосфатни триамиди за комерцијална употреба.



Структура на *N*-(*n*-butyl)тиофосфат триамид

Добивање. *N*-(*n*-butyl) тиофосфат триамид (NBPT) се добива со синтеза во два чекори:



Процентите на добиените продукти при оваа постапка се следни:

- | | |
|---|-----------|
| • <i>N</i> - <i>n</i> -butylthiophosphoric triamide (NBPT), | min. 85 % |
| • <i>N,N</i> -di- <i>n</i> -butylthiophosphoric triamide (DNBPT) | 0 – 3 % |
| • <i>N,N,N</i> -tri-(<i>n</i> -butyl)thiophosphoric triamide (TNBPT) | 0 – 3 % |
| • Трифосфатен триамид (ТРТ) | 0 – 3 % |
| • Други споредни продукти | 0 – 10 % |
| • Триетиламин | 0 – 2 % |

Својства. Чистиот *N*-(*n*-butyl) тиофосфат триамид (NBPT) е бела, кристална супстанца, додека инсутриски добиениот NBPT е во форма на восок, многу е леплив